SÉRIE A — N° 3867.
N° D'ORDRE : 4718.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Micheline WINTENBERGER née **RAUSSIN**

PREMIÈRE THÈSE — ÉTUDE ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DE COMPOSÉS SULFURÉS ET ARSÉNIÉS D'ÉLÉMENTS DE TRANSITION.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7-6-1962 devant la Commission d'examen.

MM. WYART..... *Président.*
LUCAS R..... } *Examinateurs.*
CURIEN..... }

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0056

SÉRIE A — N° 3867.
N° D'ORDRE : 4718.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Micheline WINTENBERGER née **RAUSSIN**

PREMIÈRE THÈSE — ÉTUDE ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DE COMPOSÉS SULFURÉS ET ARSÉNIÉS D'ÉLÉMENTS DE TRANSITION.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1962 devant la Commission d'examen.*

MM. WYART..... *Président.*
LUCAS R..... } *Examinateurs.*
CURIEN..... }

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie. et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CURÉTIEN		Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P. C. B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végét. (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structur.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristal.
J.-P. MATHIEU	T	Physiques (optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Phys. des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique math.
SCHWARTZ	T	Calcul différent. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différ. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique génér.
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutr.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
PISOT	T	Techn. math. de la physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontol. stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathémat ques (M. P. C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P. C. B.)
PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN	T	Mécan. théor. des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Phys. végétale B M.P.V.
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. vég. S P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathém. gén. (Orsay).
P. GERMAIN	T	Méc. théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'athmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiologie.
FRIEDEL		Phys. des solides (Ors).
M. JULIA		Études des moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des Radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B. M. P. V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P. C. B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
L. MICHEL		Physique théor. des Htes Énergies (Orsay)).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le ter.
FRANC		Biologie animale (P. C. B).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végét. (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucl
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathém. (M P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET		Mécanique des Fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Physique Ens. (Orsay).

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1962). *LXXXV*, 77-89.

Étude électrique et magnétique de composés sulfurés et arséniés d'éléments de transition

I. — MESURES ÉLECTRIQUES PAR LA MÉTHODE DES POINTES

II. — PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE LA CHALCOPYRITE

PAR M. WINTENBERGER,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Résumé. — La première partie est consacrée à la mesure des résistivités électriques et de l'effet Hall dans un cristal anisotrope semi-infini à l'aide d'une sonde à quatre pointes. On établit les formules reliant les constantes à déterminer aux différences de potentiel mesurées, et on donne une méthode de calcul des termes correctifs provenant des dimensions finies de l'échantillon.

Dans la deuxième partie, on décrit l'étude expérimentale des propriétés semi-conductrices de la chalcopyrite : énergie d'activation non intrinsèque, anisotropie de conductibilité, effet Hall dans des monocristaux naturels, et influence des substitutions portant sur Fe et Cu dans des échantillons de synthèse polycristallins. On discute la possibilité d'échange de valence.

INTRODUCTION

Nous avons étudié les propriétés semi-conductrices et la susceptibilité magnétique de quelques composés sulfurés et arséniés de métaux de transition.

Parmi ces types de composés se trouvent de nombreux semi-conducteurs naturels ou artificiels. Cependant leurs propriétés électriques sont encore généralement peu connues. Les méthodes de synthèse ne permettent en effet souvent d'obtenir que des microcristaux, et dans l'étude des minéraux naturels on est gêné par les défauts de composition.

Les méthodes expérimentales que nous avons employées sont pour la plupart classiques. Pour la mesure de la conductibilité et de l'effet Hall sur des monocristaux, nous avons utilisé une sonde à quatre pointes alignées ; nous avons fait l'étude théorique de ce dispositif dans le cas d'un milieu anisotrope soumis à un champ magnétique. Elle sera exposée dans le premier chapitre.

Les minéraux que nous avons étudiés appartiennent à deux types différents, l'un comportant des liaisons tétraédriques et l'autre des liaisons octaédriques.

La chalcopyrite $CuFeS_2$ est du premier type. La considération des distances interatomiques ne permet pas de résoudre le problème d'états de valence posé par la présence de deux métaux de transition. Nous avons examiné les incidences possibles de la composition sur les propriétés semi-conductrices. Ceci fera l'objet du deuxième chapitre.

Au deuxième type, appartiennent l'arsénopyrite FeAsS, la cobaltite CoAsS et la loellingite $FeAs_2$. Dans le troisième chapitre, nous décrirons la mesure de leur susceptibilité magnétique, l'étude de la conductibilité de l'arsénopyrite et nous préciserons également quelques données cristallographiques. Comme de nombreuses autres espèces, ces corps ont des structures apparentées à celle de la pyrite. Divers auteurs ont cherché à dégager des règles générales gouvernant les structures et les liaisons chimiques de tous ces composés, et par là, les types de conductibilité et les moments magnétiques. Nous comparerons ce que l'on peut ainsi prévoir avec les résultats que nous avons obtenus.

Chapitre I

MESURES ÉLECTRIQUES PAR LA MÉTHODE DES POINTES

Introduction.

La plupart de nos mesures de résistivité et d'effet Hall ont été faites avec un appareil à quatre pointes conductrices alignées que l'on met en contact avec une face plane de l'échantillon étudié, dont la forme est par ailleurs quelconque. Deux pointes servent d'amenées de courant, et l'on mesure la différence de potentiel entre les deux autres.

Des dispositifs dont le principe est analogue ont été utilisés pour des mesures de résistivité en géophysique. Employée quelquefois pour des études sur des minéraux, la méthode des quatre pointes a reçu une large extension pour l'étude des semi-conducteurs (Valdes, 1954 ; Laplume, 1955). Un montage voisin est employé pour la mesure de l'effet Hall dans ces mêmes corps (Laplume, 1955) mais il faut dans ce cas disposer de deux faces planes et parallèles.

Le dispositif à quatre pointes alignées paraît devoir se prêter aisément à l'étude des propriétés des monocristaux en fonction de la direction cristallographique sur laquelle on place la ligne des pointes. Pour étudier ces applications, nous avons calculé la répartition du potentiel électrique dans un monocristal conducteur, semi-infini et limité par un plan sur lequel se trouvent deux contacts ponctuels faisant circuler un courant (Wintenberger, 1957, 1958). En l'absence de champ magnétique on peut ainsi mesurer les résistivités principales. En présence d'un champ magnétique uniforme on peut étudier l'effet Hall et la magnétorésistance. Les calculs que nous avons faits permettent de discuter l'utilisation du montage pour la détermination des coefficients qui définissent les effets galvanomagnétiques dans un cristal de symétrie quelconque.

Mesure de la résistivité.

En l'absence de champ magnétique, la résistivité se décrit par un tenseur symétrique du second ordre.

Nous prenons pour directions Ox, Oy, Oz, celles de l'ellipsoïde de résistivité. La direction de la ligne des pointes est définie par ses cosinus directeurs : α, β, γ.

Soit ρ_{ss} la valeur de la résistivité dans cette direction.

Elle est liée aux résistivités principales ρ_{xx}, ρ_{yy}, ρ_{zz} par :

$$\rho_{ss} = \alpha^2 \rho_{xx} + \beta^2 \rho_{yy} + \gamma^2 \rho_{zz}.$$

Soient I le courant total, et **C** la densité de courant en un point. Le potentiel V en ce point est défini par les relations :

(1) $\operatorname{div} \mathbf{C} = 0$ en tout point distinct des sources

(2) $\text{Flux}_s \mathbf{C} = I$ à travers une surface entourant une source

(3) $C_n = 0$ en tout point du plan P sur lequel reposent les pointes, C_n étant la composante de **C** normale à P.

Si l'on fait la transformation linéaire :

$$x\sqrt{\rho_{xx}} = X \qquad y\sqrt{\rho_{yy}} = Y \qquad z\sqrt{\rho_{zz}} = Z$$

l'équation (1) s'écrit :

$$\Delta V \ (X\,Y\,Z) = 0$$

Finalement si l'on considère quatre pointes alignées équidistantes prises dans l'ordre A B C D, A et D étant les amenées de courant :

$$V_B - V_C = \frac{I}{2\pi s}\sqrt{\frac{\rho_{xx}\,\rho_{yy}\,\rho_{zz}}{\rho_{ss}}}$$

où s est la distance entre deux pointes consécutives

$\dfrac{V_B - V_C}{I}$ varie comme $\dfrac{1}{\sqrt{\rho_{ss}}}$ en fonction de la direction. La courbe représentative est donc une ellipse.

Nous remarquerons que dans le cas particulier où la ligne des pointes est dirigée suivant un axe de l'ellipsoïde de résistivité, Ox par exemple,

$$V_B - V_C = \frac{I}{2\pi s}\sqrt{\rho_{yy}\,\rho_{zz}}$$

ρ_{xx} n'apparaît pas dans cette relation.

Valdes (1954) et Laplume (1955) ont calculé pour diverses configurations, en utilisant des

images électriques, les termes correctifs dus au fait que l'échantillon a des dimensions finies, dans le cas de corps isotropes. Des dimensions transversales de l'ordre de 10 *s* suffisent pour que ces termes deviennent de l'ordre de 1 %. A une épaisseur de 3 *s* correspond un terme correctif de 2 % environ.

Un calcul analogue pourrait être fait pour des cristaux anisotropes en plaçant convenablement les images, les corrections étant évidemment du même ordre que dans le cas précédent pour de faibles anisotropies.

Dans le cas de cristaux très anisotropes, et si le développement des échantillons est inégal suivant les directions, les termes correctifs peuvent devenir plus grands ; on peut voir toutefois qu'ils ne prennent de valeur très élevée que pour des échantillons d'épaisseur insuffisante et très conducteurs dans le sens de l'épaisseur.

Dans la pratique, nous avons réalisé les sondes avec des pointes de contact en tungstène affinées par électrolyse (Pfann, 1947). Pour les sondes utilisées à température ordinaire, le support est en plexiglass. Les boucles des fils de tungstène forment ressort pour assurer le contact. *s* a pour valeur dans une sonde 1,2 mm, dans l'autre 0,7 mm. La distance entre les pointes extrêmes est donc 2,1 mm dans la plus petite sonde.

Pour des études à température élevée, nous avons construit une sonde où les fils de tungstène sont guidés dans de petits tubes de silice, eux-mêmes maintenus dans un bloc de laiton.

Les cristaux sont posés sur un support à crémaillère permettant les translations et rotations nécessaires.

Le courant est fourni par des piles, et les différences de potentiel sont mesurées avec un millivoltmètre Philips GM 6010 ou, pour obtenir une meilleure précision, avec un potentiomètre AOIP.

La reproductibilité des mesures, si l'on amène plusieurs fois de suite les pointes en contact avec l'échantillon sans déplacer celui-ci latéralement, est de 2 à 3 % environ. Elle est limitée par les défauts de parallélisme des trous qui guident les pointes, défauts qui font que *s* dépend de l'enfoncement, et par le jeu des pointes dans les trous.

Si l'on utilise du fil assez fin pour que les efforts mécaniques soient peu élevés, on peut faire des mesures sur des échantillons polycristallins formés par des poudres provenant de synthèse et comprimées en pastilles.

Mesure de l'effet Hall et des effets galvanomagnétiques.

Principe.

On peut se rendre compte, par la considération d'un schéma simple, de la manière dont se manifeste l'effet Hall avec un dispositif à quatre pointes alignées (fig. I-1 *a*). Nous ne faisons pas intervenir l'anisotropie dans ce schéma.

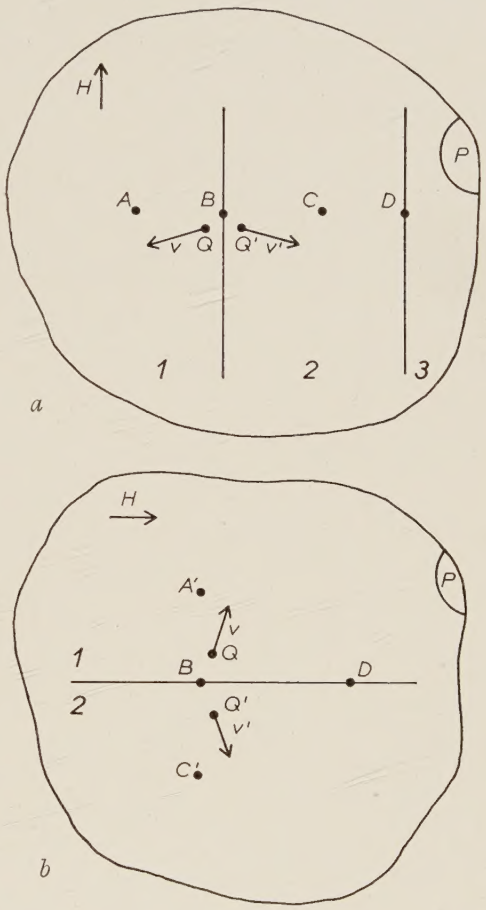

FIG. 1. — Possibilités d'observation de l'effet Hall avec le dispositif à 4 pointes.

a) Champ magnétique perpendiculaire à la ligne des pointes sources de courant. *b*) Champ magnétique parallèle à cette ligne.

Les amenées de courant sont les pointes B et D. Le champ magnétique uniforme **H** est parallèle à la face P de l'échantillon et perpendiculaire à A B C D. Deux charges identiques telles que Q et Q′, situées l'une dans la région I,

l'autre dans la région II, de vitesse v et v', sont soumises, du fait du champ magnétique, à des forces normales au plan P et dirigées en sens contraire l'une de l'autre. Ces forces tendent à accumuler des charges de signes contraires dans la région I et dans la région II. On voit ainsi qu'une différence de potentiel supplémentaire due à l'effet Hall doit apparaître entre A et C.

Le dispositif à quatre pointes alignées n'est d'ailleurs pas le seul possible. On verrait (fig. I-1 *b*) que si **H** est parallèle à B D on doit détecter une tension due à l'effet Hall entre deux points A' et C' symétriques par rapport à B D.

Étude théorique.

En présence d'un champ magnétique uniforme **H** le tenseur qui représente la conductivité d'un cristal s'écrit

$$\Gamma\ (\mathbf{H}) = \Gamma^s\ (\mathbf{H}) + \Gamma^a\ (\mathbf{H})$$

avec

$$\Gamma^s_{ij}\ (\mathbf{H}) = \Gamma^s_{ji}\ (\mathbf{H}) = \sigma_{ij} - A_{ijkl}\, H_k\, H_l + \ldots$$
$$\Gamma^a_{ij}\ (\mathbf{H}) = -\ \Gamma^a_{ji}\ (\mathbf{H}) = G_{ijk}\, H_k + \ldots$$

Le terme G_{ijk} représente l'effet Hall ; avec les conventions de signe employées, G_{xyz}, G_{yzx} et G_{zxy} sont négatifs dans le cas d'une conductibilité par électrons.

La répartition du potentiel V dans le milieu est définie par les mêmes équations (1), (2) et 3) qu'en l'absence de champ magnétique.

Nous considérons un repère cartésien Oxyz dont les axes ont les directions des vecteurs propres de Γ^s. Le tenseur Γ prend alors la forme

$$\Gamma_{(xyz)} = \begin{vmatrix} \Gamma_{xx} & \Gamma_{xy} & -\Gamma_{zx} \\ -\Gamma_{xy} & \Gamma_{yy} & \Gamma_{yz} \\ \Gamma_{zx} & -\Gamma_{yz} & \Gamma_{zz} \end{vmatrix}$$

On peut définir un repère O X Y Z tel que O X et O Y soient dans le plan P, O X étant la ligne des sources, et tel que le changement de coordonnées pour un vecteur écrit sous forme contrevariante s'écrive :

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = [\alpha] \begin{bmatrix} \Gamma_{xx}^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_{yy}^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{zz}^{-1/2} \end{bmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

avec $[\alpha]$ unitaire.

Dans ce repère la condition (1) s'écrit :

$$\Delta V\ (X\ Y\ Z) = 0$$

et Γ prend la forme

$$\Gamma(XYZ) = \begin{vmatrix} \Gamma & \Gamma_{XY} & -\Gamma_{ZX} \\ -\Gamma_{ZX} & \Gamma & \Gamma_{YZ} \\ \Gamma_{ZX} & -\Gamma_{YZ} & \Gamma \end{vmatrix}$$

avec $\Gamma = (\Gamma_{xx}\, \Gamma_{yy}\, \Gamma_{zz})^{1/2}$.

La condition (3) conduit à prendre une solution de la forme suivante (Bateman 1944).

$$V = R_1^{-1} \sum_{n=0}^{n=\infty} (a_n \cos n\,\varphi_1 + b_n \sin n\,\varphi_1) \left(tg\ \frac{\theta_1}{2}\right)^n - R_2^{-1} \sum_{n=0}^{n=\infty} (a_n \cos n\,\varphi_2 + b_n \sin n\,\varphi_2) \left(\mathrm{tg}\ \frac{\theta_2}{2}\right)^n$$

où, X_0 et $-X_0$ étant les abscisses des sources,

$$R_1 \cos \varphi_1 \sin \theta_1 = X - X_0$$
$$R_2 \cos \varphi_2 \sin \theta_2 = X + X_0$$
$$R_1 \sin \varphi_1 \sin \theta_1 = Y$$
$$R_2 \sin \varphi_2 \sin \theta_2 = Y$$
$$R_1 \cos \theta_1 = Z$$
$$R_2 \cos \theta_2 = Z$$

Les cordonnées R, θ et φ n'ont pas de signification géométrique simple, car O X Y Z n'est pas trirectangle.

Le fait qu'on limite le développement de V à $(R_1)^{-1}$ et $(R_2)^{-1}$ revient à supposer qu'en l'absence de champ magnétique $V = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}$. C'est une hypothèse sur la forme de la surface de contact des électrodes, qui n'influe d'ailleurs pas sur la valeur de V assez loin de celles-ci.

La condition (2) s'écrit :

$$I = \int_{\text{Surface à R constant entourant une source}} \mathbf{C}^{XYZ}\ \mathbf{dS}_{XYZ}$$

où $\mathbf{C}^{XYZ}$ représente le vecteur courant écrit sous forme contrevariante

$$\mathbf{C}^{XYZ} = \Gamma\ (Y\ Y\ Z)\ \mathbf{grad}_{XYZ}\ V$$

et $\mathbf{d\,S}_{XYZ}$ le vecteur axial de surface tel que par exemple :

$$d\,S_X = d\,a^Y.\ d\,b^Z - d\,a^Z.\ d\,b^Y$$

d a et **d b** étant les déplacements du point courant pour des variations respectives $d\theta$ et $d\varphi$ des coordonnées.

L'intégration donne :

$$(2') \qquad I = 2\,\pi\,(a_0\,\Gamma + \frac{b_1}{2}\,\Gamma_{YZ} + \frac{a_1}{2}\,\Gamma_{XZ})$$

Les conditions (3) donnent :

(3')

$$\begin{cases} \Gamma_{XZ}(a_{n-1} - a_{n+1}) - \Gamma_{YZ}(b_{n-1} + b_{n+1}) - 2\,\Gamma\,a_n = 0 \\ \Gamma_{XZ}(b_{n-1} - b_{n+1}) + \Gamma_{YZ}(a_{n-1} + a_{n+1}) - 2\,\Gamma\,b_n = 0 \\ \Gamma_{XZ}(2\,a_0 - a_2) - \Gamma_{YZ}\,b_2 - 2\,\Gamma\,a_1 = 0 \\ \Gamma_{XZ}(-\,b_2) + \Gamma_{YZ}(2\,a_0 + a_2) - 2\,\Gamma\,b_1 = 0 \end{cases}$$

(2') et (3') permettent de calculer les coefficients a_n et b_n.

Si l'on veut négliger les termes d'ordre H^{p+1} on posera $a_{p+1} = b_{p+1} = 0$.

On peut montrer que les rapports $\frac{a_{n+1}}{a_n}$ et $\frac{b_{n+1}}{b_n}$ sont de l'ordre de $\frac{\Gamma_{IJ}}{\Gamma}$ et qu'ainsi a_n et b_n diminuent exponentiellement en fonction de n. Par exemple, si on peut négliger les termes en H^4, on trouve, en posant $\delta^2 = \Gamma_{XZ}^2 + \Gamma_{YZ}^2$

$$a_0 = \frac{I}{2\,\pi\,\Gamma}\left(1 - \frac{\delta}{2\,\Gamma^2}\right)$$

$$a_1 = a_0\,\frac{\Gamma_{XZ}}{\Gamma}\left(1 - \frac{\delta^2}{4\,\Gamma^2}\right)$$

$$b_1 = a^0\,\frac{\Gamma_{YZ}}{\Gamma}\left(1 - \frac{\delta^2}{4\,\Gamma^2}\right)$$

$$a_2 = a_0\,\frac{I}{\Gamma^2}\,(\Gamma_{XZ}^2 - \Gamma_{YZ}^2)$$

$$b_2 = a_0\,\frac{I}{\Gamma_2}\,\Gamma_{XZ}.\ \Gamma_{YZ}.$$

Dans le montage expérimental, on a intérêt à ce que **H** soit parallèle à P. Comme on l'a vu, plusieurs dispositions sont possibles pour le deuxième couple de pointes. En particulier on obtient une bonne sensibilité si les quatre pointes sont alignées dans l'ordre A B C D et équidistantes. Soit alors S la distance entre deux pointes consécutives (dans le repère O X Y Z).

Si A et D sont les amenées de courant

$$V_B - V_C = \frac{I}{S}\,(a_0 + a_2 + \ldots)$$

Si A et C sont les amenées de courant :

$$V_B - V_D = \frac{I}{S}\left(\frac{2}{3}\,a_0 - \frac{8}{3}\,a_1 + \frac{2}{3}\,a_2 + \ldots\right).$$

Dans le cas d'un corps isotrope de résistivité ρ et si les termes en H^2 sont négligeables, on tirera la constante de Hall $R = \rho^2\,G_{zxy}$, **H** étant dirigé suivant Oy, de la relation

$$V_B - V_D = \frac{I}{3\,\pi\,s}\,(\rho - 4\ R\ H)$$

d'où

$$\Delta V_{Hall} = \frac{4\,I}{3\,\pi\,s}\,R\,H$$

Discussion.

Avec le dispositif classique, utilisant un échantillon en forme de barreau, on obtiendrait à intensité égale pour un barreau d'épaisseur s une différence de potentiel d'effet Hall environ trois fois plus grande qu'avec le montage à pointes. Mais lorsqu'on utilise un barreau, les intensités peuvent être beaucoup plus élevées qu'avec un montage à pointes, et les tensions recueillies sont beaucoup plus grandes.

Le dispositif à quatre pointes alignées peut permettre, en faisant varier la direction de la sonde et la direction, le sens et l'intensité de **H**, d'étudier les différents termes du tenseur Γ en utilisant un nombre minimum de sections planes dans le cristal.

Si on ne tient compte que des termes d'effet Hall (G_{ijk}), on peut utiliser une section quelconque du cristal, car les vecteurs propres de Γ^s sont fixes quand **H** varie et peuvent être déterminés aisément. Mais si les termes du type $A_{ijkl}\,H_k\,H_l$ ne sont pas négligeables, les vecteurs propres de Γ^s changent de direction avec la direction et le module de **H**, à moins que **H** n'ait une orientation convenable.

L'interprétation des mesures serait commode si l'on utilisait des sections contenant deux vecteurs propres du tenseur σ (ou $\Gamma_{H=0}$) qui représente la conductivité en l'absence de champ magnétique. On peut mesurer ainsi des termes du type $A_{ii\ ii}$ ou $A_{ii\ jj}$, **H** étant parallèle à l'un des axes. Pour mesurer ensuite des termes de type $A_{ij\ ij}$ il faut que **H** ait des composantes sur les axes i et j.

Pour donner un exemple, dans la chalcopyrite qui a la symétrie $I\bar{4}2\,d$ les effets galvanomagnétiques jusqu'aux termes en H^3 inclus sont définis par 14 coefficients, que l'on pourrait déterminer théoriquement sur deux sections (100) et (001).

Termes correctifs provenant des dimensions de l'échantillon.

Nous avons étudié les termes correctifs pour la mesure de l'effet Hall sur une plaque à faces parallèles P et P'. Cherchant seulement un ordre de grandeur, nous avons supposé, pour simplifier, que le corps est isotrope (les trièdres Oxyz et O X Y Z sont alors confondus) et que les termes en H^2 sont négligeables. Nous prenons Oz normal aux plans P et P'.

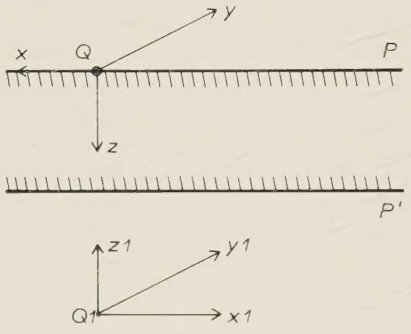

FIG. I-2. — Image électrique d'une source de courant par rapport à un plan.

On peut étendre au cas où il existe un champ magnétique l'emploi des images électriques. Mais à une source Q (fig. I 2), il faut associer son image Q_1 par rapport au plan P' en supposant qu'il existe en Q_1 un champ magnétique opposé à celui qui existe en Q. Pour calculer le potentiel et le courant en un point M de P' et vérifier que le vecteur courant en M est contenu dans P', il est commode de prendre deux repères Qxyz et $Q_1x_1y_1z_1$ directs et tels que Qz et Q_1z_1 soient dirigés en sens inverse. D'un repère à l'autre Γ_{zx} change de signe, Γ_{zy} et Γ_{zz} restant inchangés. Le point M a pour coordonnées :

R, θ, φ dans le premier repère,
R, θ, π-φ dans le second.

On évalue ainsi C_z (dû à Q) et C_{z_1} (dû à Q_1) en M et vérifie que $C_z = C_{z_1}$.

Prenant alors l'image de Q_1 par rapport à P, et ainsi de suite, on obtient une infinité de sources équidistantes et alignées sur une normale au plan P, (fig. I 3) le sens du champ magnétique étant le même pour toutes les sources qui se trouvent d'un même côté de l'échantillon.

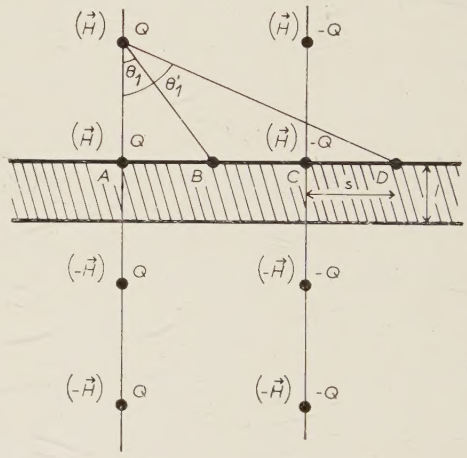

FIG. I-3. — Ensemble des images de 2 sources de courant par rapport à deux plans parallèles.

Si A et C sont les amenées de courant et l l'épaisseur de la plaque :

$$V_B - V_D = \frac{2\,a_o}{3\,s} - 2\,a_o\left[(9\,s^2 + 4\,k^2\,l^2)^{-1/2} - (s^2 + 4\,k^2\,l^2)^{-1/2}\right]$$
$$+ a^1\left[\frac{8}{3\,s} + 6\sum_{k=1}^{k\infty}(s^2 + 4\,k^2\,l^2)^{-1/2}\,\mathrm{tg}\,\frac{\theta\,k}{2} - 2\sum_{k=1}^{k\infty}(9\,s^2 + 4\,k^2\,l^2)^{-1/2}\,\mathrm{tg}\,\frac{\theta' k}{2}\right]$$

avec

$$\operatorname{tg}\theta_k = \frac{s}{2\,k\,l} \qquad \operatorname{tg}\theta'_k = \frac{3\,s}{2\,k\,l}$$

si on pose $\frac{l}{s} = m$

dispose d'un minimum de faces planes. Les seules dimensions qu'il soit nécessaire de connaître avec précision sont les distances entre pointes ; les dimensions du cristal, dès qu'elles dépassent quelque peu celles de la sonde, n'interviennent que dans des termes correctifs petits. Pour évaluer ces termes, nous avons étendu la méthode des images électriques au cas où le milieu est soumis à un champ magnétique.

$$\Delta V^{\text{Hall}} = \frac{8\,a_1}{3\,s}\left[1 + \frac{18}{8}\sum_{k=1}^{k=\infty}(1 + 4\,k^2\,m^2)^{-1/2}\operatorname{tg}\frac{\theta k}{2} - \frac{3}{4}\sum_{k=1}^{k=\infty}(9 + 4\,k^2\,m^2)^{-1/2}\operatorname{tg}\frac{\theta' k}{2}\right]$$

D'où les valeurs du facteur correctif en fonction de m.

m	0,5	1	2	3
$\Delta V_{\text{Hall}}^{\text{Mesuré}} = \frac{8\,a_1}{3\,s} \times$	1,7	1,2	1,04	1,01

Influence de l'homogénéité des échantillons.

Les fluctuations de composition à l'intérieur d'un même échantillon font que les valeurs locales des résistivités et des constantes galvanomagnétiques varient d'un point à un autre. Mais on peut montrer que les variations de composition peuvent également modifier les résultats de mesures galvanomagnétiques de manière plus complexe, en faisant apparaître des différences de potentiel parasites, dues à ce que la répartition des lignes de courant est irrégulière. Dans le cas de fluctuations aléatoires Herring (1960) a calculé les écarts entre les valeurs moyennes et les valeurs mesurées des diverses grandeurs. Bate et Beer (1961) ont étudié le cas d'une variation exponentielle de composition le long d'une direction (cas d'un échantillon obtenu par étirage) et montré que les différences de potentiels mesurées dans une région donnée ne sont pas proportionnelles aux valeurs locales des constantes étudiées.

Conclusion.

La méthode des quatre pointes alignées permet d'étudier les propriétés électriques et galvanomagnétiques d'échantillons sur lesquels on

Dans l'utilisation pour l'étude des échantillons présentant des faces planes naturelles, on a l'avantage d'éviter de tailler les cristaux. D'autre part, on peut y déceler aisément les variations de composition, même très faibles, qui ont une grande influence sur les propriétés électriques, et sélectionner ainsi des régions assez homogènes pour que les mesures d'anisotropie et d'effets galvanomagnétiques soient possibles.

Chapitre II

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE LA CHALCOPYRITE

Introduction.

La structure cristallographique de la chalcopyrite $CuFeS_2$ a été établie par Pauling et Brockway (1932). Le groupe de symétrie est $I\,\bar{4}\,2\,d$. La structure est du type ZnS, avec des liaisons tétraédriques, un des paramètres étant approximativement double des deux autres ($c/a = 1{,}97$) par suite de la répartition ordonnée des atomes Fe et Cu. D'après Pauling et Brockway les valeurs des distances interatomiques ne sont pas en accord avec un schéma $Cu^{I}Fe^{III}S_2$; ils pensent que la structure est intermédiaire entre $Cu^{I}Fe^{III}S_2$ et $Cu^{II}Fe^{II}S_2$.

Toutefois les corps du type chalcopyrite qui ont été préparés par synthèse, en vue d'obtenir de nouveaux semi-conducteurs, ont d'une façon générale pour composition
(Cu ou Ag) (Fe,Al,Ga,In,As ou Sb) (S,Se ou Te)$_2$ alors que des corps M^{II}, M'^{II} (S,Se ou Te)$_2$ où

M et M' seraient des métaux bivalents tels que Zn, Cd par exemple ne sont pas mentionnés (Hahn et al. 1953 ; Wernick Benson, 1957 ; Glazov, Mirgalovskaja Petrakova, 1957). G. Donnay et al. (1958) ont étudié la diffraction des neutrons par la chalcopyrite et trouvé une structure magnétique ordonnée. Les moments des atomes de fer ont pour valeur 3,85 μ B et sont orientés antiparallèlement dans la direction de l'axe *c*. Si les atomes de cuivre portent également des moments, ceux-ci sont orientés de la même manière. La comparaison entre les intensités observées et calculées permet d'attribuer au moment du cuivre une valeur comprise entre 0 et 0,2 μ B.

Ici encore, les résultats expérimentaux ne permettent pas de choisir une des structures. En effet si l'on considère les valeurs relatives aux ions libres on devrait observer les moments suivants pour les deux structures limites.

Cu^{+}	0 μ B	ou	Cu^{2+}	1 μ B
Fe^{3+}	5 μ B		Fe^{2+}	4 μ B

Ces valeurs permettent d'envisager une structure intermédiaire ou un mélange des deux, avec l'éventualité de migrations d'électrons entre les différents atomes métalliques.

Dans ce dernier cas on peut s'attendre à une semi-conductibilité intrinsèque, due à l'échange facile des électrons entre des atomes métalliques voisins, analogue à celle d'oxydes de métaux de transition, où ce mécanisme assure la conductibilité même s'il n'y a pas formation d'une bande de conduction. Un exemple typique est celui de la magnétite, où des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont répartis au hasard dans les sites octaédriques du réseau Spinelle (Verwey, Haayman, Romeijn 1947). Ceci donne lieu dans Fe_3O_4 à une conductibilité élevée, avec une énergie d'activation faible de 0,05 eV (Romeijn 1953). La comparaison reste cependant limitée : d'une part il faut tenir compte de ce que les liaisons dans $CuFeS_2$ ont un caractère partiellement covalent, comme dans les composés homologues avec Ga,Al,In, qui sont tous semiconducteurs ; d'autre part les atomes métalliques mis en jeu n'étant pas identiques le mécanisme d'échange de valence conduirait à deux structures différentes sans doute inégalement probables, et l'énergie d'activation devrait donc être comparativement plus élevée. Austin, Goodman et Pengelly (1956) ont trouvé un seuil d'absorption optique à 0,53 eV, ce qui donnerait une limite supérieure de l'énergie d'activation correspondant à un semi-conducteur covalent de type classique.

Si l'on essaie de prévoir l'anisotropie électrique par la seule considération du nombre de voisins Fe et Cu d'un atome métallique donné, on est conduit à penser que le tenseur de résistivité doit avoir une symétrie à peu près cubique ; en effet la pseudo-maille quadratique avec $c' = \frac{c}{2}$ est très peu différente d'un cube.

Enfin, toujours par analogie avec la magnétite, on peut prévoir qu'en remplaçant une fraction des atomes qui participent à l'échange de valences par des atomes ne pouvant présenter qu'une seule valence on diminue la conductibilité, comme c'est le cas pour Fe_3O_4 (Verwey, Haayman, Romeijn, 1947).

Nous avons dans ce travail cherché à déterminer :

1° la variation de la conductibilité en fonction de la température pour en déduire l'énergie d'activation de $CuFeS_2$,
2° l'effet Hall pour préciser le nombre et la nature des porteurs de charges,
3° l'anisotropie de la conductibilité,
4° l'influence des substituants sur la conductibilité.

Étude de la conductibilité de $CuFeS_2$ en fonction de la température.

Échantillons utilisés.

Pour déduire l'énergie d'activation des courbes résistivité-température il vaut mieux opérer sur des monocristaux, car dans le cas d'échantillons polycristallins la résistivité risque d'être en partie déterminée par les joints de grains. Nous avons donc utilisé des échantillons naturels, espérant atteindre le domaine intrinsèque au moins vers les températures élevées.

L'analyse spectrographique de plusieurs de ces cristaux a montré comme impureté principale de l'argent, avec de faibles traces de Cr,Pb,Sn,Al,Zn.

Les faces des échantillons étaient nettoyées au papier de verre fin puis lavées à l'alcool.

Dispositifs expérimentaux.

Au-dessus de la température ambiante nous avons utilisé la sonde à 4 pointes. L'échantillon était placé dans une étuve, les fils de mesure et le thermocouple passant par l'orifice d'aération.

Au-dessous de la température ordinaire nous avons employé deux procédés.

Avec la sonde à 4 pointes, l'échantillon était refroidi par un courant d'azote, obtenu en vaporisant de l'azote liquide à l'aide d'une résistance parcourue par un courant d'intensité variable. Un thermocouple abrité du courant gazeux était placé contre le cristal. Ce procédé, très simple, évite tout givrage de l'échantillon ; mais il est difficile d'obtenir des températures très basses et très stables.

Dans le deuxième dispositif l'échantillon était placé dans un tube de verre, fermé par un bouchon rodé, qui comportait des passages soudés pour les fils de mesure et le thermocouple. Dans ce cas le courant était amené par 2 fils soudés à l'échantillon après un dépôt électrolytique de cuivre à l'endroit de la soudure. Deux fines tiges de cuivre, appuyées par des ressorts sur le cristal maintenu dans un bâti de plexiglass, servaient à la mesure des différences de potentiel. Un robinet permettait d'évacuer l'air du tube et de le remplir d'azote sec. Le tube était placé dans des bains glace-sel, neige carbonique-acétone ou azote liquide. Avec ce dispositif une très grande étanchéité était nécessaire sous peine de voir le cristal se recouvrir de givre.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparables, montrant que la nature des contacts n'influe pas sur la mesure.

Les expériences étaient faites avec un courant continu de l'ordre de 5 à 10 mA ; les différences de potentiel étaient mesurées pour les deux sens du courant. Quelques mesures en courant alternatif 50 Hz ont donné les mêmes résultats.

Résultats.

Les résistivités ρ à température ordinaire varient sur un même échantillon suivant l'endroit où se fait la mesure, s'échelonnant entre 0,05 et 0,8 Ω cm pour les cristaux que nous avons étudiés. On observe donc dans ce domaine une conductibilité due aux impuretés ou aux défauts de composition. Une analyse chimique précise serait inutile, vu la répartition inhomogène de ces défauts.

Nous avons cependant fait des mesures jusqu'à — 195° C sur deux échantillons. Les courbes $\log \rho = f\,(T^{-1})$ tracées pour diverses positions de la sonde sont des droites, analogues à la portion de basse température de la courbe *d* sur la fig. II_1. En supposant chaque fois qu'un type d'impureté prédomine on peut déduire son énergie d'activation.

En prenant $\rho = A\, e^{w/kT}$ on obtient pour w
échantillon 1 0,035 à 0,06 eV
échantillon 2 0,01 à 0,02 eV.

Nous n'avons pas observé de corrélation entre la valeur des énergies d'activation et l'orientation de la sonde.

L'échantillon 1 a été brisé au cours d'un essai d'homogénéisation par chauffage.

L'échantillon 2 a été utilisé, avec d'autres, dans des mesures au-dessus de la température ordinaire, dont les résultats sont portés sur la figure II_1.

Ici ρ augmente quand T augmente ; dans cette zone les impuretés sont totalement ionisées et le comportement est celui d'un métal. En effet

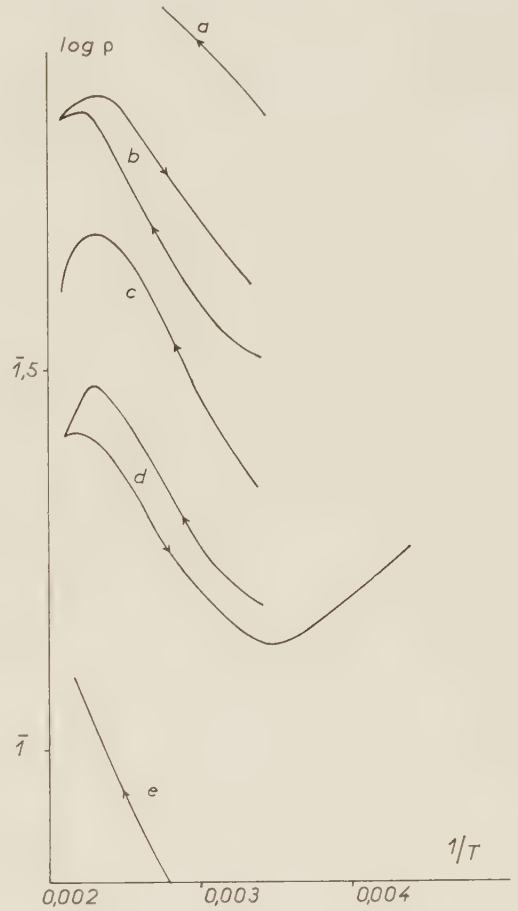

FIG. II-1. — Variation de la conductibilité de divers échantillons de $CuFeS_2$ avec la température.

a) $CuFeS_2$ Écosse ; *b*) $CuFeS_2$ sur roche amphibolique ; *c*) $CuFeS_2$ Banat ; *d*) $CuFeS_2$ « échantillon n° 2 » ; *e*) $CuFeS_2$ la Gardette.

le nombre de porteurs reste constant et la variation thermique de la conductibilité est déterminée par leur diffusion. Pour l'échantillon 2, le raccordement avec la courbe de basse température a été fait et on voit que $\frac{d\rho}{dT}$ change de signe vers 30° C.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Frueh (1959) qui a étudié la résistivité de la chalcopyrite entre — 50° C et 300° C et observé que $\frac{d\rho}{dT}$ est toujours positif pour ses échantillons.

Sur la figure II_1 nous avons aussi tracé les courbes obtenues au refroidissement à partir de 200° C pour les cristaux *b* et *d*. On voit qu'elles sont différentes des courbes de montée en température, ce qui ne se produit pas si la température maximum atteinte est plus basse. Les échantillons commencent donc à s'altérer vers 200° C. Cette altération, que Frueh n'observe qu'à des températures un peu plus élevées, consiste d'après son étude et des travaux sur le diagramme ternaire Cu-Fe-S (Merwin Lombard 1937) en une perte de soufre ; la phase stable à température élevée a en effet une composition $CuFeS_{2-x}$. Il ne nous a par conséquent pas été possible d'atteindre la zone de conductibilité intrinsèque (pour la même raison Donnay et al. (1958) n'ont pu déterminer le point de Néel en étudiant la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température).

Nous pouvons seulement conclure que l'énergie d'activation intrinsèque est supérieure à la plus élevée des valeurs que nous avons observées c'est-à-dire 0,06 eV. Cela laisse la possibilité de valeurs assez faibles, compatibles avec un mécanisme d'échange de valences.

Étude de l'effet Hall.

Nous avons mesuré l'effet Hall à température ordinaire sur des monocristaux naturels également. Il était très petit, et certains échantillons n'ont pas donné d'effet mesurable avec notre appareillage.

Dispositifs expérimentaux.

Nous avons employé 2 montages :

La sonde à 4 pointes (voir chap. I).

Le montage classique de la figure II_2, utilisant des cristaux qui avaient grossièrement la forme de barreaux allongés. Les amenées de courant en A, B et C permettaient d'obtenir une différence de potentiel nulle entre D et E en l'absence de champ magnétique. Les 5 contacts étaient formés par des pointes de tungstène guidées dans un cadre rectangulaire de plexiglass.

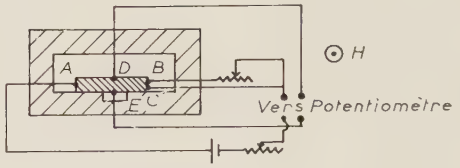

Fig. II-2. — Dispositif de mesure de l'effet Hall sur un barreau.

Nous avons opéré en courant continu, en faisant la moyenne des résultats obtenus pour 2 sens du courant et 2 sens du champ magnétique.

Les intensités étaient de l'ordre de 30 mA et les différences de potentiel dues à l'effet Hall de l'ordre de 0,2 mV pour des champs magnétiques de 11 000 Oe.

Résultats.

Le signe de l'effet Hall a été le même pour tous les échantillons étudiés. Les échantillons sont de type *n*, les porteurs étant des électrons (Wintenberger 1958). D'autres auteurs (Donovan et Reichenbaum, 1958, Frueh, 1959) qui ont mesuré l'effet Hall sur des cristaux naturels de $CuFeS_2$ ont trouvé le même résultat, ainsi que Telkes (1950) par des mesures de pouvoir thermoélectrique. D'une façon générale l'énergie d'activation des défauts donneurs doit donc être nettement inférieure à celle des défauts accepteurs.

Au point de vue quantitatif, nous avons rassemblé dans le tableau II_1 les résistivités ρ et les constantes de Hall R pour les échantillons qui ont donné des valeurs mesurables.

Tableau II-1.

ÉCHANTILLON	1 La Gardette	2	3	4 Écosse (éch. fig. II-1)
ρ Ω cm...	0,1	0,5	0,7	0,8
R cm^3/cb.	4	12	15	14

La faible valeur de l'effet et la dispersion des résultats obtenus dans chaque direction cristallographique font que nous n'avons pu définir qu'une seule constante par échantillon, sans tenir compte de la direction cristallographique, alors que la symétrie $\bar{4}\ 2\ m$ permet deux constantes indépendantes.

Ces valeurs correspondent à des densités de porteurs $n = 3\ \pi/8eR$ de l'ordre de $10^{18}/cm^3$, les échantillons pour lesquels R n'est pas mesurable ayant des densités de porteurs plus élevées. Dans l'hypothèse où existent à la fois des centres donneurs et accepteurs ces valeurs résultent de la compensation de l'effet des deux types de porteurs.

Aucun des échantillons n'a présenté de magnéto-résistance mesurable.

tine graduée dont l'axe de rotation passait par le milieu de la ligne des pointes. On portait sur une courbe polaire les différences de potentiel mesurées suivant les diverses directions, à intensité constante. Dans le cas où les cristaux étaient suffisamment homogènes on obtenait alors une courbe régulière d'allure elliptique. L'orientation des faces des cristaux était déterminée à l'aide de diagrammes de Laue et de cristal tournant.

Résultats.

Les résultats (Wintenberger 1957), qui sont pour chaque échantillon la moyenne de 4 à 5 mesures en des endroits différents, sont rassemblés dans le tableau II-2.

TABLEAU II-2.

PROVENANCE	$\frac{\pi}{2} - \varphi$	r	$\rho_{\parallel}$ (Ω cm)	$\rho_{\perp}$ (Ωcm)	$\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$
La Gardette.....	10°	1,14 ± 0,04	0,09	0,145	1,30
La Gardette.....	20°	1,15 ± 0,05	0,12	0,165	1,36
Felsobanya.....	30 à 40° taches de Laue mal définies	1,13 ± 0,05	0,14	0,21	1,5
Banat.....	36° face naturelle 112	1,2 ± 0,1	0,16	0,3	1,9

Anisotropie de la conductibilité.

Méthode de mesure.

Les mesures étaient faites avec la sonde à 4 pointes.

La symétrie étant quadratique le milieu est uniaxe et ses propriétés sont définies par 2 résistivités principales $\rho_{\parallel}$ (parallèlement à $\overline{A_4}$) et $\rho_{\perp}$ (perpendiculairement à $\overline{A_4}$). Il suffit pour les déterminer de faire les mesures dans un plan d'orientation connue non perpendiculaire à $\overline{A_4}$. Si φ est l'angle de la normale à la face avec $\overline{A_4}$, et r le rapport des quantités $\frac{V}{I}$ mesurées respectivement suivant la projection de $\overline{A_4}$ et suivant l'intersection avec le plan (100), on voit d'après les équations du chapitre I que

$$\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = \frac{r^2 \sin^2 \varphi}{1 - r^2 \cos^2 \varphi}$$

Les échantillons étaient placés sur une pla-

On voit que le signe de l'anisotropie reste constant d'un échantillon à l'autre. L'anisotropie semble d'ailleurs, autant qu'on puisse en juger sur ce nombre limité de déterminations, augmenter avec la valeur absolue des résistivités. Il est difficile d'apprécier dans quelle mesure ces résultats sont compatibles avec les hypothèses que nous avons faites, compte tenu des distorsions de la maille. Il se peut aussi que la structure magnétique ait une influence. Ainsi Hirahara et Murakami (1958) supposent que l'on peut expliquer l'anisotropie, d'ailleurs beaucoup plus élevée, qu'ils observent sur certains échantillons de pyrrhotine, par une interaction entre les moments magnétiques ordonnés des ions et les électrons de conductibilité, sans qu'une théorie quantitative puisse actuellement être établie.

Influence des substitutions d'éléments métalliques sur la conductibilité de la chalcopyrite.

Avec M. R. Maury nous avons étudié sur des corps de synthèse le remplacement partiel de

Cu par Ag dans la chalcopyrite, ainsi que le remplacement partiel de Cu par Fe et vice versa.

Dans le cas de l'argent, qui ne peut présenter que la valence 1, on s'attend à une conductibilité inférieure à celle de la chalcopyrite. Inversement le remplacement de Cu par Fe ou de Fe par Cu conduirait, dans une structure $Cu^{I}Fe^{III}S_2$, à la présence de Cu^{II} ou Fe^{II}, créant ainsi des possibilités d'échanges de valence, ou les favorisant dans le cas d'une structure voisine.

Préparation des échantillons.

La fraction d'élément métallique remplacée, exprimée en atomes %, a été au maximum de 5 % dans les trois cas.

Les échantillons ont été préparés à partir des éléments Fe, Cu, Ag et S pris dans les proportions voulues, par chauffage en tube scellé pendant 24 h à 600° puis refroidissement lent. Après avoir vérifié par des diagrammes de poudre que le produit cristallisé obtenu était de la chalcopyrite on le comprimait en forme de disques de 18 mm de diamètre à la presse hydraulique sous 16 tonnes. Des clichés de rayons X en retour ont montré que cette compression ne modifiait pas la nature des composés. L'examen au microscope polarisant par réflexion a permis également de vérifier l'homogénéité des produits de synthèse.

Les mesures de résistivité ont été faites à la sonde à 4 pointes.

Résultats.

Les valeurs de la résistivité à température ordinaire en fonction de la composition sont portées sur la figure II-3. La résistivité augmente par addition d'argent, et diminue s'il y a un excès de Cu ou Fe par rapport à l'autre élément métallique.

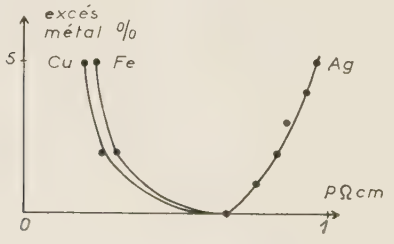

Fig. II-3. — Résistivité des chalcopyrites substituées en fonction de leur composition en atomes %.

La résistivité est sensiblement constante en fonction de la température jusqu'à 150° environ. Au-delà apparaissent des modifications irréversibles.

Les échantillons de synthèse n'ont pas donné d'effet Hall mesurable avec notre dispositif.

Discussion.

Si l'on se borne à comparer entre elles les résistivités des différents échantillons synthétiques, on voit que les résultats sont conformes à ce que nous avions supposé. Mais pour admettre que l'effet des substitutions se fait sentir il faut supposer que l'on se trouve au voisinage du domaine intrinsèque. Dans ce cas on s'attendrait à des valeurs de résistivité plus élevées que pour les cristaux naturels ; cependant la résistivité du corps synthétique de composition $CuFeS_2$ est à peu près égale à la valeur la plus élevée trouvée sur le minéral. Toutefois l'analyse des cristaux naturels a montré qu'ils contenaient eux aussi de l'argent, ce qui peut contribuer à élever leur résistivité. Quant aux corps de synthèse, certains facteurs comme la porosité augmentent leur résistivité, en même temps que l'effet Hall est diminué. Les conséquences des états de surface ou de l'écrouissage au contact des grains sont par contre plus difficiles à prévoir, les défauts physiques pouvant diffuser les électrons mais aussi créer des niveaux d'énergie. C'est pourquoi les échantillons de synthèse ont été préparés dans des conditions aussi identiques que possible, afin que l'influence de tous ces facteurs soit sensiblement constante de l'un à l'autre.

Conclusion.

Nous avons étudié la semi-conductibilité de la chalcopyrite par diverses méthodes, pour voir en particulier si l'on pouvait mettre en évidence un mécanisme d'échange de valence, comme on peut le supposer d'après les données structurales.

En premier lieu il serait important de connaître l'énergie d'activation intrinsèque. Pour la déterminer il faut opérer sur des monocristaux, et nous avons donc employé des échantillons naturels. A basse température on observe alors une conductibilité non intrinsèque, caractérisée par de faibles valeurs d'énergie d'activation, atteignant au maximum 0,06 eV, et par le fait que les cristaux sont toujours de

type *n*. Au-dessus de la température ambiante les impuretés sont totalement ionisées, et la conductibilité varie avec la température dans le même sens que celle d'un métal. Il est malheureusement impossible de dépasser ce domaine pour atteindre la zone intrinsèque, en raison d'un début de décomposition thermique des cristaux dès 200° C. La détermination de l'énergie d'activation nécessiterait donc l'obtention de monocristaux bien stœchiométriques et homogènes, préparés à partir de produits très purs, pour que l'on puisse atteindre la conductibilité intrinsèque à une température suffisamment basse, et la suivre dans un intervalle de température assez grand.

Nous avons étudié également sur les cristaux naturels l'anisotropie de la résistivité. Le rapport des résistivités principales $\frac{\rho_\perp}{\rho_{//}}$ varie d'un échantillon à l'autre en restant toujours supérieur à l'unité. Les valeurs les plus élevées que nous ayons mesurées sont de 1,9 environ. Cette anisotropie paraît élevée par rapport à ce qu'on attendrait si les atomes Fe et Cu jouaient le même rôle vis-à-vis de la conductibilité, compte tenu du caractère pseudo-cubique de la maille. Mais elle pourrait être la conséquence d'une interaction entre les électrons de conduction et les moments magnétiques, orientés anti-parallèlement le long de $\overline{A_4}$, des atomes métalliques.

Dans l'hypothèse d'une conductibilité par échange de valence, la substitution au cuivre d'un atome monovalent tel que l'argent devrait diminuer la conductibilité. Effectivement, sur des échantillons polycristallins préparés par synthèse, on observe que la conductibilité diminue de 30 % environ lorsqu'on passe de la composition $CuFeS_2$ à la composition $Cu_{0,95}Ag_{0,05}FeS_2$. Inversement, si l'on remplace une fraction de Fe par Cu ou une fraction de Cu par Fe la conductibilité augmente, ce qui s'explique dans le cas d'une structure intermédiaire. comme dans celui d'une structure $Cu^{I}Fe^{III}S_2$,

Les résistivités mesurées sur ces échantillons polycristallins ne doivent pas être considérées en valeur absolue mais seulement comparées entre elles.

D'une façon générale les mesures devraient, pour une étude complète, être faites sur des monocristaux préparés par synthèse. La préparation de cristaux de chalcopyrite d'une qualité équivalente à celle qu'on obtient avec des éléments comme Ge ou des corps binaires comme In Sb présenterait des difficultés beaucoup plus considérables. Mais les résultats que nous avons obtenus sont compatibles avec l'hypothèse d'échange d'électrons entre les différents atomes métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

Austin, Goodman et Pengelly (1956). — *Nature*, G. B., *178*, 433.

Bate et Beer (1961). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., *32*, 800.

Bateman, H. (1944). — *Partial differential equations of mathematical physics*, Dover, New York.

Donnay, G., Corliss, L. M., Donnay, J. D. H., Elliot, N. et Hastings, J. M. (1958). — *Phys. Rev.*, U. S. A., *112*, 1917.

Donovan, B. et Reichenbaum, G. (1958). — *Brit. J. appl. Phys.*, *9*, 474.

Frueh, Jr A. J. (1959). — *Amer. Mineral.*, *44*, 1010.

Glazov, V. M., Mirgalovskaia M. S. et Petrakova, L. A. (1957). — *Isvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Otdel tekn. Nauk, *10*, 68.

Hahn, H., Frank, G., Klinger W., Meyer, A. D., Storger, G. (1953). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., *271*, 153.

Herring, C. (1960). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., *31*, 1939.

Hirahara et Murakami (1958). — *J. Phys. Chem. Solids*, *7*, 281.

Laplume, J. (1955). — *Onde élect.*, Fr., *35*, 113.

Merwin, H., Lombard, R. (1937). — *Econ. Geol.*, U. S. A., *32*, 203.

Pauling, L., Brockway, L. O. (1932). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., *82*, 188.

Pfann, W. (1947). — *Metals technology*, *14*, 1.

Romeijn, F. (1953). — *Philips Res. Rep.*, Netherl., *8*, 304.

Telkes, M. (1950). — *Amer. Mineral.*, *35*, 536.

Valdes, L. B. (1954). — *Proc. I. R. E.*, U. S. A., *42*, 420.

Verwey, E., Haayman, P. et Romeijn, F. (1947). — *Rev. techn. Philips*, Pays -Bas, *9*, 239.

Wernick, J. et Benson, K. (1957). — *J. Phys. Chem. Solids*, *3*, 157.

Wintenberger, M. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *244*, 1801.

Wintenberger, M. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *246*, 2366.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1962). *LXXXV*, 107-19.

Étude électrique et magnétique de composés sulfurés et arséniés d'éléments de transition

III. — PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES ET LIAISONS DANS L'ARSÉNOPYRITE, LA COBALTITE ET LA LOELLINGITE

PAR M. WINTENBERGER,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Résumé. — Étude expérimentale des propriétés semi-conductrices de FeAsS et des susceptibilités magnétiques de FeAsS, CoAsS et $FeAs_2$ naturels. Les trois composés ont un paramagnétisme très faible. Pour CoAsS, ceci peut s'expliquer en admettant que les liaisons chimiques sont semblables à celles de la pyrite. Pour FeAsS et $FeAs_2$, il faut faire intervenir d'autres liaisons ou des couplages magnétiques. En outre, une étude aux R X confirme que FeAsS est triclinique (groupe $P\bar{1}$) et montre une symétrie orthrhombique pour CoAsS (groupe $Pca2_1$).

CHAPITRE III.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES ET LIAISONS DANS L'ARSÉNOPYRITE, LA COBALTITE ET LA LOELLINGITE

Introduction.

L'arsénopyrite (ou mispickel) FeAsS, la cobaltite CoAsS et la loellingite $FeAs_2$, font partie d'un groupe de composés MX_2, MXX', et MX'_2 avec

$$\begin{cases} M = \text{Mn, Fe, Co, Ni (ainsi d'ailleurs que Ru, Rh, Pd et Os, Ir, Pt)} \\ X = \text{S, Se, Te} \\ X' = \text{P, As, Sb.} \end{cases}$$

Dans une espèce donnée Fe, Co, Ni peuvent se substituer l'un à l'autre en proportions assez grandes ; il en est de même pour As, Sb. Il peut aussi y avoir substitution de X à X'. Enfin le rapport métal/métalloïde n'est pas constant pour des composés contenant As ou Sb par exemple.

Structures cristallines.

Au point de vue cristallographique ces corps sont caractérisés, comme la pyrite, par l'existence d'un doublet covalent X_2, XX' ou X'_2 ; les atomes métalliques ont un entourage sensiblement octaédrique d'atomes X et X'. Certains composés sont cubiques (MnS_2, CoS_2, NiS_2), d'autres orthorhombiques ($FeAs_2$, $FeSb_2$) ou de symétrie plus basse mais avec un arrangement très voisin, comme FeAsS ou FeSbS. Seul FeS_2 existe sous les deux formes.

Les corps orthorhombiques peuvent être classés en deux groupes suivant le rapport des paramètres b et c. de la maille. Le groupe de la loellingite $FeAs_2$ ($c/b \simeq 0{,}5$) se différencie de celui de la marcassite FeS_2 ($c/b \simeq 0{,}6$) par une contraction du réseau qui diminue la distance, égale à c, entre 2 atomes M proches voisins, et fait apparaître aussi une distance assez courte le long de l'axe c entre 2 atomes X' n'appartenant pas au même doublet covalent. Pour FeAsS et FeSbS, $c/b = 0{,}57$, mais la symétrie est moins élevée et les atomes se trouvent en position générale (Buerger 1937-1939). On ne peut donc, à partir des valeurs des paramètres de la maille,

connaître les distances M — M et les distances X′ — X′.

Divers auteurs ont discuté les raisons pour lesquelles un composé cristallise sous l'une ou l'autre forme.

Il semble que les structures soient cubiques lorsque le nombre d'électrons *d* de M est supérieur ou égal à 6 (Hulliger 1959), ce qui, on le verra, correspondrait à la formation d'une sous-couche complète $d\,\varepsilon$. Cette règle, vérifiée également par les composés des séries de Pt et Pd, souffre cependant quelques exceptions telles que FeS_2, $FeSe_2$, $CoTe_2$, $NiAs_2$ et $NiSb_2$ qui sont du type marcassite.

Pour les corps non cubiques il y aurait d'après Buerger (1939) dans les types loellingite et arsénopyrite une tendance à des liaisons X′ — X′ entre atomes n'appartenant pas au même doublet mais assez rapprochés. Buerger pense que c'est pour des raisons de dimension de l'atome métallique que de telles liaisons ne se produisent pas dans NiAsS et NiSbS, qui sont considérés comme appartenant au groupe $Pa3$ de la pyrite ou au groupe $P\,2_13$, et où la couche $d\,\varepsilon$ serait d'ailleurs complète. Nous réserverons le cas de la cobaltite, dont la maille est un cube mais dont le groupe de symétrie et orthorhombique (Le Damany et Wintenberger 1962).

Si l'on admet avec Rosenquist (1953) que la structure du type loellingite, où les atomes M sont assez rapprochés, est liée à des interactions magnétiques entre ces atomes, on peut considérer que le rapprochement entre atomes X′ n'est qu'une conséquence de cette disposition des atomes M.

Propriétés magnétiques.

L'étude de la répartition des électrons *d* des atomes M peut se faire par la mesure de leurs moments magnétiques.

Le comportement de ces électrons s'explique bien dans le cas des disulfures de Mn, Fe, Co, Ni en utilisant la terminologie du champ cristallin.

On peut montrer que dans un cristal cubique les 5 niveaux *d* se regroupent sous l'influence du champ cristallin en 3 niveaux $d\,\varepsilon$ et 2 niveaux $d\,\gamma$. L'énergie des niveaux $d\,\gamma$ est supérieure à celle des niveaux $d\,\varepsilon$ dans le cas d'un environnement octaédrique. Ceci correspond au fait que les électrons *d* de M sont repoussés par les électrons des atomes X. Si la différence d'énergie entre $d\,\varepsilon$ et $d\gamma$ est faible, la répartition des électrons se fait de manière que le plus grand nombre possible de niveaux soit occupé. Si elle est élevée les 3 niveaux $d\,\varepsilon$ sont occupés par 6 électrons, avant que d'autres n'aillent dans les niveaux $d\,\gamma$. Le premier cas est représenté par MnS_2, l'état ^6S de Mn^{++} avec 5 électrons non appariés étant particulièrement stable. La distance Mn-S est grande et correspond à une liaison ionique. Par contre FeS_2 et CoS_2 sont de deuxième type, avec respectivement 0 et 1 électron non appariés (au lieu de 4 et 3 dans un champ cristallin faible) ainsi que le montrent les mesures magnétiques de Néel et Benoit (1953). Les distances M-S sont alors celles, plus courtes, de liaisons covalentes (Elliott 1960).

Pour appliquer ces notions aux corps de symétrie inférieure, où de nouvelles séparations des niveaux *d* doivent se produire, on peut supposer que ces niveaux se répartissent cependant toujours en 2 groupes si l'environnement octaédrique n'est pas trop déformé.

Ces considérations sur le champ cristallin rejoignent celles qui font appel à la distinction entre structures covalentes $3d^2 4s 4p^3$ d'une part, et structures soit ioniques soit covalentes $4s 4p^3 4d^2$ d'autre part (Pauling 1960). La liaison d^2sp^3 utilise 2 niveaux 3 *d* et n'en laisse disponibles que 3 pour les électrons de M (cas de FeS_2, CoS_2). Une liaison ionique (ou sp^3d^2) laisse au contraire libres les 5 niveaux $3d$ comme dans MnS_2.

Pour établir un schéma rigoureusement semblable dans les composés contenant As, on considère les doublets AsS et As_2 sous la forme AsS^{3-} et As_2^{4-}. Chaque atome S ou As dispose alors de 3 paires d'électrons pour se lier à ses 3 voisins M, une quatrième paire assurant la liaison As-S ou As-As. Il ne reste donc pas d'électrons disponibles pour former les liaisons additionnelles invoquées par Buerger. On ne peut admettre ces liaisons qu'en faisant appel à un système résonnant, et en supposant que l'atome M n'échange pas 6 paires d'électrons avec ses 6 voisins aux sommets de l'octaèdre.

Hulliger (1959) a rassemblé quelques valeurs, plus ou moins précises, de moments magnétiques dans des composés autres que les disulfures. Les ordres de grandeur sont en accord avec les hypothèses précédentes ; ils montrent en tout cas que les moments sont inférieurs à ceux que l'on observe dans les sels ioniques vrais. L'exemple de l'arsénopyrite nous permettra de voir les difficultés que l'on rencontre pour mesurer ces faibles moments.

Conductibilité électrique.

La conductibilité électrique est également liée à la répartition des électrons *d*. Si l'on peut établir un schéma de liaisons $3d^2 4s 4p^3$ on prévoit que le composé est semi-conducteur, ce qui est vérifié dans de nombreux cas. Si M a plus de 6 électrons *d*, on peut penser qu'une liaison $3d 4s 4p^3 4d$ ou $4s 4p^3 4d^2$ comporterait des orbites 4*d* peu stables, et que des électrons sont mis en commun pour donner une conductibilité métallique, tout le schéma électronique se trouvant alors modifié. Les résultats de l'étude de la conductibilité dans ce cas sont rarement concluants (Hulliger, 1959-Dudkin Vaidanich, 1961). On se trouve en effet à une frontière entre semi-conducteurs et métaux, les coefficients de température des conductibilités sont faibles et divers facteurs peuvent en modifier le signe (impuretés, couplages magnétiques par exemple).

En résumé c'est sur les disulfures que l'on possède les données les plus complètes et les plus sûres, données qui s'accordent bien avec les considérations que nous avons exposées. Ceci montre que les liaisons chimiques dans FeS_2, CoS_2 et NiS_2 sont bien représentées par le schéma classique d^2sp^3/sp^3. L'étude des propriétés de l'arsénopyrite, de la cobaltite et de la loellingite devrait permettre de voir si les mêmes raisonnements s'appliquent sans modifications aux composés contenant un élément lourd et de valence différente comme l'arsenic.

L'arsénopyrite.

Pour l'arsénopyrite, dans le schéma le plus simple de liaisons octaédriques, on s'attend d'après ce qui précède à ce que le fer ait 5 électrons 3 *d*, dont un seul non apparié si le composé est covalent. L'arsénopyrite doit d'autre part être un semi-conducteur. Les résultats des études électriques et magnétiques conduisent à étudier aussi le diagramme de neutrons et l'analyse thermique différentielle. Mais en premier lieu nous reviendrons sur les données cristallographiques.

Structure cristalline.

Comme nous l'avons déjà indiqué l'arsénopyrite a une structure voisine de celle des corps orthorhombiques tels que FeS_2. Cette structure a été étudiée par Buerger (1936). Buerger indique un groupe d'espace $P\,2_1/c$ avec des périodes **a** et **c** de longueurs égales, ce qui permet de décrire la structure dans une maille double trirectangulaire avec $\mathbf{a}' = \mathbf{c} + \mathbf{a}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c} - \mathbf{a}$ (symétrie $B\,2_1/d$). Dans la suite nous utiliserons la maille P sauf indication contraire. Les cristaux sont généralement maclés par rapport au plan (101), d'où une apparence pseudo-orthorhombique sur les diagrammes de Weissenberg.

Buerger signale sur certains clichés des taches telles que 101, 303 et des taches *o*k*o* avec *k* impair, qui montrent que les cristaux doivent avoir seulement la symétrie $P\bar{1}$. Buerger suggère que FeAsS stœchiométrique pourrait avoir la symétrie $P2_1/c$, et que des défauts de composition qui se répartiraient de façon ordonnée conduiraient à la symétrie $P\bar{1}$.

Nous avons étudié des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg de 11 échantillons naturels de diverses origines. Tous les cristaux paraissent maclés, avec des proportions variables des deux individus associés, mais tous les clichés présentent des taches incompatibles avec le groupe $P\,2_1/c$ même en tenant compte de la macle (Bonnemère et Wintenberger, 1961).

Nous avons alors étudié la projection de la structure sur le plan (010) d'après un cliché de Weissenberg obtenu avec le rayonnement MoKα. Le cristal provenait d'Obira (Japon) et donnait un diagramme peu symétrique par rapport au plan de macle.

L'analyse spectrographique de l'arsénopyrite d'Obira indique la présence de traces de Sb.

L'analyse chimique donne

As 44,7% S 19,7% Fe 33,6% (total 98 %).

contre

As 46% S 19,7% Fe 34,3%

pour FeAsS théorique.

On voit que le produit étudié a une composition sensiblement stœchiométrique. Le calcul montre qu'il n'est pas possible d'expliquer les diagrammes de rayons X observés en conservant les coordonnées de Buerger et en tenant compte seulement de remplacements d'atomes les uns par les autres.

La projection de Patterson du cristal étudié montre effectivement que la translation $\frac{c}{2}$ n'est pas rigoureuse, la structure étant cependant très voisine de celle décrite par Buerger. Les coordonnées des atomes ont été déterminées sur les projections de Fourier faites au photosom-

mateur de Von Eller, puis par le calcul, et affinées sur ordinateur IBM 704 par la méthode des moindres carrés. Par affinement le facteur de reliabilité $R = \Sigma(|Fo| - |Fc|)/\Sigma Fo$ est passé de 0,38 à 0,30. On n'a pas pu améliorer ces résultats parce que l'échantillon étudié n'était sans doute pas un cristal unique, mais comportait 2 individus maclés. D'autre part les clichés présentaient des zones d'absorption, dont une correction statistique n'élimine pas complètement l'influence.

Le tableau III-1 indique les coordonnées des atomes dans la maille double trirectangulaire.

Tableau III-1.

Atome		Buerger	Après affinement	Facteur de température
As_1	x	0,147	0,133	0,31
	z	0,000	—0,013	
As_2	x	0,103	0,094	0,38
	z	0,250	0,251	
Fe_1	x	0,000	—0,006	0,19
	z	0,275	0,295	
Fe_2	x	0,250	0,243	0,21
	z	—0,025	—0,021	
S_1	x	0,167	0,166	0,03
	z	0,500	0,499	
S_2	x	0,583	0,584	0,14
	z	—0,750	—0,761	

Nous n'avons pas étudié en détail les coordonnées dans la direction Oy, mais l'examen d'une projection de Patterson sur le plan (100) montre que les écarts avec les coordonnées de Buerger doivent être du même ordre que suivant Ox et Oz. Dans cette direction on n'est pas gêné par la macle mais l'absorption est encore plus considérable que dans l'autre en raison de la forme du cristal, allongé suivant *b*. Il ne nous est donc pas possible de savoir de combien les distances interatomiques s'écartent de celles que donne Buerger, ni de comprendre pourquoi les 4 groupements FeAsS contenus dans la maille ne se projettent pas exactement de la même manière sur (010) (fig. III_1).

Nous noterons enfin que sur un cliché de poudre Seeman-Bohlin par transmission, obtenu au double monochromateur avec le rayonnement CuKα, on observe un léger dédoublement des raies 202 et 212 (notées dans la maille B). La raie 202 correspond aux raies 200 et 002 de la maille P, et 212 à 210 et 012. Ceci indiquerait que les paramètres *a* et *c*, qui valent en moyenne 5,75 Å, différent de 0,02 Å environ, l'angle de la maille B s'écartant de 15′ environ

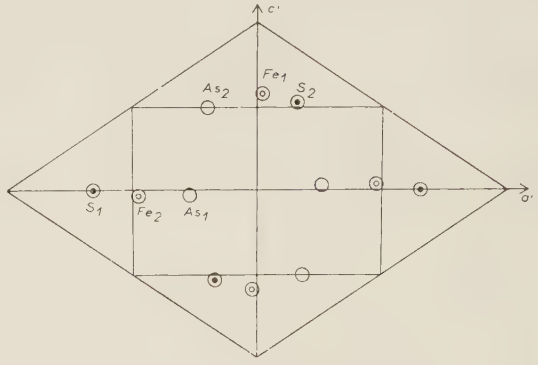

Fig. III-1. — Projection de la structure de FeAsS sur (010).

d'un angle droit. Pour les autres raies présentes sur ce cliché de poudre, l'un des deux constituants possibles du doublet a toujours une intensité faible d'après les diagrammes de Weissenberg, et n'est pas observé.

Conductibilité électrique.

Nous avons étudié la variation en fonction de la température de la conductibilité d'un échantillon de FeAsS de Potosi Mine d'aspect monocristallin, entre — 95 et 200° C, par les mêmes méthodes que pour la chalcopyrite, avec une sonde à quatre pointes.

La conductibilité augmente avec la température ; la courbe $\log \rho = f\,(T)^{-1}$ est à peu près rectiligne et permet d'évaluer une énergie d'activation de 0,06 eV. Le comportement est donc celui d'un semi-conducteur, conformément à ce que l'on peut prévoir. La résistivité à température ambiante est de l'ordre de 0,1 Ω cm pour l'échantillon de Potosi Mine. Pour d'autres échantillons d'origines diverses elle peut aller jusqu'à 0,5 Ω cm.

Les résultats d'Hulliger (1959) sur des échantillons naturels et de synthèse confirment la semi-conductibilité, mais avec des énergies d'activation comprises entre 0,3 et 0,5 eV.

Nous n'avons décelé d'effet Hall dans aucun échantillon de FeAsS. Par contre, pour plusieurs échantillons de diverses provenances nous avons

observé, sur certaines zones de la surface, des variations notables de résistivité en fonction du champ magnétique (fig. III-2) le champ étant parallèle à la face étudiée et soit perpendiculaire soit parallèle à la ligne des pointes, et valant au maximum 20 000 Oe. L'allure des courbes est assez variable mais toutes sont caractérisées par des phénomènes d'hystérésis ; la courbe à champ décroissant est distincte de la courbe à champ croissant, mais la rejoint approximativement à champ nul.

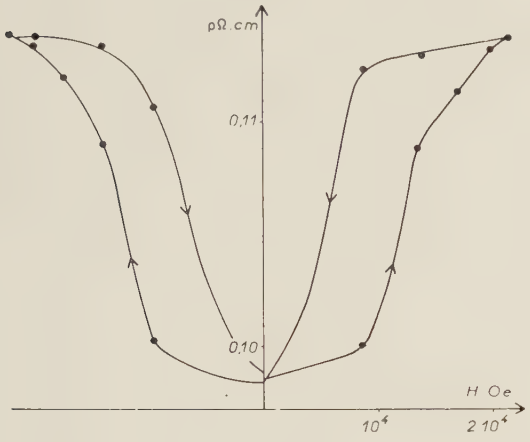

Fig. III-2. — Variations de résistivité de FeAsS dans un champ magnétique.

Nous avons essayé sur l'échantillon de Potosi Mine de relier la forme des courbes à la direction cristallographique. Sur la figure III-3 on voit ainsi les courbes à champ croissant pour différentes valeurs de l'angle entre la ligne des pointes et l'axe binaire sur une face notée (110) dans le système $P2_1/c$; le champ magnétique est perpendiculaire à la ligne des pointes. Les résultats sont cependant assez incertains, car l'échantillon n'est pas très homogène, et on ne peut en particulier tenir pour certaine la variation avec la direction de la valeur de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ au champ maximum.

Nous avons étudié la variation du phénomène avec la température (fig. III-4) entre 20° C et 190° C ; nous avons utilisé un appareil qui permettait de souffler de l'air chaud sur l'échantillon de Potosi. Le champ magnétique était perpendiculaire à la ligne des pointes. En portant les valeurs de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$, pour une position fixe de la sonde et pour un champ fixe (maximum) de 15 000 Oe, en fonction de l'inverse de la température absolue, on voit par extrapolation que le phénomène semble disparaître pour une température voisine de 220° C environ.

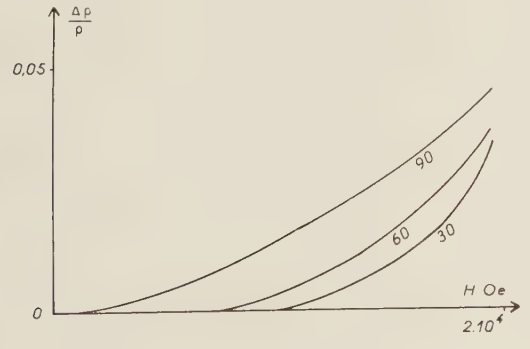

Fig. III-3. — Magnétorésistance de FeAsS pour diverses directions cristallographiques. Courbes $\rho = f(H)$ à champ croissant pour diverses valeurs de l'angle entre la direction de l'axe binaire et la ligne des pointes.

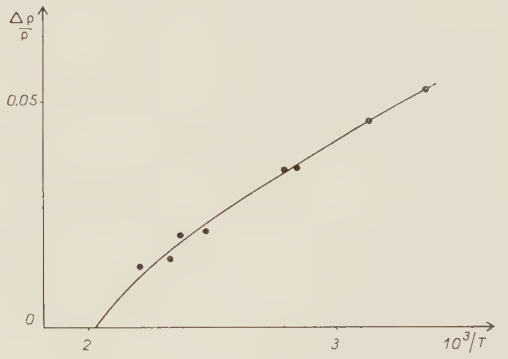

Fig. III-4. — Magnétorésistance de FeAsS en fonction de l'inverse de la température absolue $\frac{\Delta\rho}{\rho} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour un champ maximum de 15 000 Oe.

Ces résultats permettent de supposer l'existence d'une structure magnétique ordonnée, avec un point de transition vers 220° C. C'est ce qui conduit à faire, outre la mesure de la susceptibilité magnétique, l'étude du diagramme de diffraction des neutrons et des courbes d'analyse thermique différentielle.

Parmi les corps voisins, CoS_2 est ferromagnétique avec un point de Curie vers 150° K (Néel, 1953), MnS_2 antiferromagnétique avec un point de Néel au-dessous de la température ambiante (Hastings Elliott Corliss, 1959). $FeSb_2$ paraît antiferromagnétique avec un point de Néel à

500° C (Rosenquist, 1953), avec un faible ferromagnétisme qui dépend des conditions de préparation.

Susceptibilité magnétique.

La susceptibilité de l'arsénopyrite ne semble pas avoir été mesurée antérieurement.

Nous avons utilisé pour l'étudier deux balances de Weiss.

Celle du Laboratoire de Magnétochimie du Professeur Pascal permet de chauffer l'échantillon, que l'on place dans un petit tube vidé et scellé pour éviter l'oxydation. Sur la balance du Service de Physique du Solide du CEN de Saclay, on peut chauffer et refroidir l'échantillon, contenu dans une nacelle ouverte de silice, et placé dans un four étanche qui est vidé puis rempli d'un gaz inerte.

Nous avons opéré entre la température de l'azote liquide et 400° C environ. Au-delà on observe une augmentation considérable et irréversible de susceptibilité due à la décomposition de l'échantillon.

Les premières mesures, faites sur des échantillons simplement triés à la loupe binoculaire et contrôlés aux rayons X, montrent une susceptibilité spécifique faible, comprise entre 0,4 10^{-6} et 1,5 10^{-6} u. e. m. à température ordinaire, et qui décroît avec la température. Pour les échantillons dont la susceptibilité est la plus élevée une transition apparaît aux environs de 250° C, la susceptibilité décroissant plus rapidement au-delà de cette température. A température constante la susceptibilité décroît si le champ magnétique augmente, ce qui indique la présence de ferromagnétisme. Il semble ainsi que les corps étudiés contiennent une impureté, qui pourrait vraisemblablement être de la pyrrhotine.

Nous avons donc cherché à obtenir un produit mieux défini par triage magnétique avec le séparateur isodynamique Frantz.

Dans ces triages l'arsénopyrite constitue la fraction la moins magnétique ($\chi \simeq 0{,}3\ 10^{-6}$ à température ambiante). La fraction la plus magnétique, que l'on ne peut séparer qu'en utilisant le champ magnétique le plus élevé que puisse donner l'appareil, atteint quelques $\frac{1}{100}\ e$ de la masse totale. Elle donne aux rayons X les raies de l'arsénopyrite, avec quelques raies qui permettent d'identifier la pyrrhotine.

Lors du triage d'un échantillon contenant une certaine proportion de calcite, nous avons constaté que celle-ci se retrouve également dans la fraction la plus magnétique, ce qui prouve qu'elle contient une quantité assez notable de fer substituant le calcium. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

D'autre part, opérant sur une fraction « non attirable » d'arsénopyrite de Boliden triée magnétiquement, dont la susceptibilité après triage était environ 0,4 10^{-6} à température ambiante, nous avons observé une courbe $\chi = f$ (T) très particulière (fig. III-5).

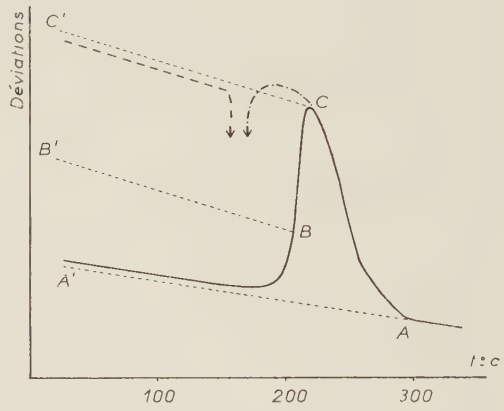

Fig. III-5. — Transformation γ de la pyrrhotine.

——— chauffage
– – – – – refroidissement rapide
—. —. —. — refroidissement lent
— — — réchauffement après trempe

La suceptibilité χ décroît légèrement au chauffage jusqu'à 200° C environ. Dans ce domaine les variations de χ avec T sont instantanées. En portant la température à 210° on observe une augmentation de la déviation, qui se poursuit, une fois l'équilibre de température atteint, pendant une durée de 1 heure environ. La déviation augmente encore par chauffage jusqu'à 220° puis au-delà décroît rapidement. La courbe reprend son allure initiale vers 300°. Une telle transformation a été observée par divers auteurs (Weiss et Kunz, 1905 ; Haraldsen, 1941, etc.) sur la pyrrhotine $Fe_{1-x}S$, pour $0{,}07 < x < 0{,}09$. On la nomme transformation γ. La température du maximum varie suivant la valeur de x entre 150° et 230° environ. Le même phénomène, dépendant étroitement de la composition, pourrait se produire pour certains échantillons d'arsénopyrite. Cependant les températures observées font penser qu'il s'agit bien de pyrrhotine. Les retards à la transformation que nous

avons indiqués schématiquement sur la figure III-5 nous ont d'ailleurs permis d'isoler la fraction responsable de ces phénomènes et de confirmer son identité. En effet si l'on refroidit rapidement à partir du point C on obtient à température ambiante une déviation correspondant au point C'. Il est alors possible de séparer, avec un petit électro-aimant de minéralogie, à partir de 500 mg de minéral, quelques milligrammes de poudre qui donnent aux rayons X les raies de la pyrrhotine, encore mélangée à de l'arsénopyrite.

Devant ces difficultés nous avons essayé de préparer de l'arsénopyrite par synthèse, en chauffant en tube scellé soit le mélange des éléments soit un mélange de fer ex-carbonyle et de réalgar. Nous avons opéré vers 350°-400°, les tubes ayant dans certains cas été portés d'abord quelques minutes vers 700°. Mais, même lorsque les produits obtenus semblent purs aux rayons X, l'étude à la balance de Weiss révèle la présence de pyrrhotine.

On approche donc au mieux de la susceptibilité de FeAsS pur avec les échantillons naturels triés au séparateur Frantz, traités à ClH dilué et à la liqueur de Clérici pour éliminer les quelques grains de calcite ou de quartz qu'ils peuvent contenir, qui ont la susceptibilité la plus faible et ne présentent pas les phénomènes dus à la pyrrhotine.

Nous avons ainsi obtenu les résultats du tableau III-2 sur 200 mg de FeAsS d'Obira. Les résultats, avec ceux que donnent la cobaltite et la loellingite, sont portés sur la figure III-6.

Tableau III-2.

TEMPÉRATURE	χ spéc. 10^6	χ molaire. 10^6	$\chi_{Fe}.10^6$	$1/\chi_{Fe}.10^{-2}$
—193	0,77	126	176	57
—156	0,6	98	146	69
—130	0,5	82	132	75
—110	0,45	73	123	81
— 44	0,35	57	107	94
20	0,28	46	96	104
91	0,24	39	89	112
204	0,2	33	83	120

Pour calculer la susceptibilité atomique du fer il faut corriger la susceptibilité molaire en tenant compte du diamagnétisme de chaque atome. Nous avons pris comme valeurs des susceptibilités diamagnétiques :

$\chi_{Fe} = -10\ 10^{-6}$ (Rosenquist, 1953).
$\chi_{S} = -15\ 10^{-6}$
$\chi_{As} = -25\ 10^{-6}$.

Pour S et As ce sont les valeurs des susceptibilités des éléments. Dès la température ordinaire le terme correctif est supérieur à la valeur mesurée, d'où une certaine imprécision sur la susceptibilité atomique de Fe, le diamagnétisme de S et surtout celui de As pouvant dépendre de leur état d'ionisation.

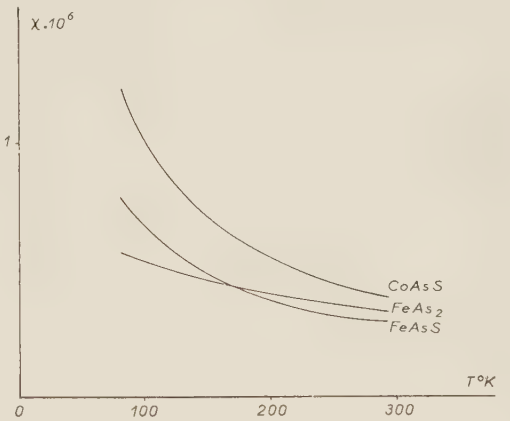

Fig. III-6. — Variation en fonction de la température des susceptibilités magnétiques de FeAsS, $FeAs_2$ et CoAsS.

La courbe $1/\chi_{Fe} = f$ (T) n'est pas rectiligne (fig. III-7). On pourrait supposer cependant que l'on a un composé antiferromagnétique dont le point de Néel θ_N serait inférieur à 80° K. On tenterait alors de déterminer approximativement le point de Curie paramagnétique θ_p en extrapolant linéairement la portion de courbe de haute température, et de calculer un moment magnétique par une formule du type

$$\mu = 2{,}83 \sqrt{\chi_{Fe}\,(T + \theta_p)}.$$

On trouve $\theta_p \simeq 1\,100°$ K et $\mu \simeq 1$ magnéton de Bohr. Mais ceci paraît très peu vraisemblable. Il faudrait admettre qu'on ne retrouve un comportement paramagnétique normal qu'à une température très supérieure au point de Néel θ_N. Et même au prix d'une valeur très élevée de θ_p on trouve une valeur de μ très inférieure à la valeur 1,73 qui correspond à 1 électron non apparié.

(A titre de comparaison, un corps paramagnétique qui suivrait la loi de Curie, avec un moment de 1,73 μ B, aurait une susceptibilité spécifique de 7, 10^{-6} au lieu de 0,28 10^{-6} à température ambiante.)

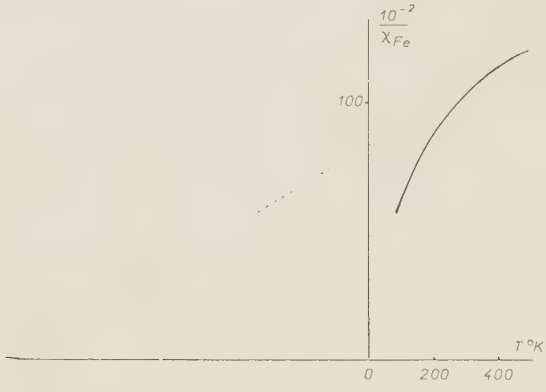

Fig. III-7. — Susceptibilité atomique apparente de Fe dans FeAsS en fonction de la température.

On obtient des résultats similaires pour deux ou trois échantillons purifiés dans les mêmes conditions. Mais il est possible qu'on atteigne seulement une limite instrumentale de purification avec le séparateur magnétique, les impuretés restantes étant très disséminées, et que la courbe obtenue ne décrive pas les propriétés intrinsèques de l'arsénopyrite. Nous avons évalué par exemple quelle proportion de calcite ferrifère pourrait donner les chiffres observés. En effet la courbe $\chi_{sp} = f$ (T) est d'allure paramagnétique, tournant sa concavité vers le haut. Il ne s'agit donc plus de pyrrhotine.

Nous supposons alors que la susceptibilité de l'arsénopyrite est d'environ 0,2 10^{-6}, indépendante de la température. Considérons une calcite contenant 15 % de fer substitué au calcium ; ce fer serait sous la forme Fe^{++} avec un moment de 4,9 μ B. D'après la loi de Curie la susceptibilité spécifique serait $\begin{cases} 15\ 10^{-6} \text{ à } 293^{\circ}\text{K.} \\ 55\ 10^{-6} \text{ à } 80^{\circ}\text{K.} \end{cases}$

Avec 1 % de cette calcite dans l'arsénopyrite on obtiendrait une susceptibilité de

$$\begin{cases} 0{,}35\ 10^{-6} \text{ à } 293^{\circ}\text{K} \\ 0{,}75\ 10^{-6} \text{ à } 80^{\circ}\text{K.} \end{cases}$$

Les valeurs ainsi calculées sont bien comparables aux résultats des mesures. Pour vérifier cette hypothèse et éventuellement purifier l'arsénopyrite, il faudrait pouvoir faire une séparation magnétique à basse température.

En conclusion la susceptibilité magnétique de l'arsénopyrite est au maximum 0,28 10^{-6} à température ordinaire. On observe que χ augmente par refroidissement ; si l'on calcule χ_{Fe} à partie des valeurs mesurées, on voit que $\frac{1}{\chi_{Fe}}$ ne varie pas linéairement avec T. En assimilant cependant une fraction de la courbe à une droite de Curie-Weiss, on détermine un moment de 1 μ B environ, qui ne correspond pas à ce qu'on attend d'après la formule chimique. Mais il est probable que l'allure réelle de la courbe est masquée par des impuretés ; un faible pourcentage d'un composé ferreux suivant la loi de Curie pourrait expliquer les résultats obtenus. Il est certain cependant que la susceptibilité de l'arsénopyrite ne présente pas de maximum aigu entre — 193° C et 400° C. Celui que nous avons observé à 220° C provient de traces de pyrrhotine. Mais il se peut que χ soit constant, ou même lentement croissant, l'arsénopyrite étant antiferromagnétique à température ordinaire.

Les phénomènes de magnétorésistance localisés en certaines régions des cristaux d'arsénopyrite pourraient être attribués aux impuretés de pyrrhotine, le domaine de température dans lequel ils disparaissent correspondant bien au domaine où la pyrrhotine a un point de transition. Nous avons donc pour vérifier ceci mesuré également dans un champ magnétique la résistivité de quelques échantillons de pyrrhotine. Nous n'avons pu disposer que de pyrrhotine très magnétique, différente de la pyrrhotine à transformation γ que nous avons trouvée dans certaines arsénopyrites. Sur ces échantillons nous n'avons pas observé de magnétorésistance. Il n'est aisé de faire des mesures sur ces cristaux que dans une seule direction par rapport au champ magnétique, car ils sont très anisotropes et ne restent pas en équilibre si on les place dans une orientation quelconque.

Diffraction des neutrons.

La diffraction des neutrons permet en principe de mettre en évidence une structure magnétique ordonnée. M. Mériel a bien voulu faire au CEN de Saclay un diagramme de poudre à température ordinaire sur de l'arsénopyrite de Boliden. Il n'y a pas de raies autres que celles correspondant au groupe $P\,2_1/c$. S'il y a une structure magnétique ordonnée la maille résultante est donc identique à la maille cristallographique. Une telle structure ne peut avoir comme conséquence qu'une modification des

intensités de raies par rapport à ce que l'on calcule à partir des facteurs de diffusion nucléaires. L'arsénopyrite se prête malheureusement très mal à une étude de cette sorte. En effet le facteur de diffusion nucléaire du fer est

$$b = 0{,}96 \quad 10^{-12} \text{ cm}$$

Si on suppose que Fe dans l'arsénopyrite a un spin $\frac{1}{2}$ son facteur de diffusion magnétique est seulement

$$D = 0{,}27 \quad 10^{-12} . f$$

où f est le facteur de forme qui décrit la décroissance de D lorsque l'angle de Bragg θ augmente. Le facteur de structure magnétique de la maille doit encore être multiplié par $\sin^2 \alpha$, où α est l'angle entre la direction d'aimantation et le vecteur de diffraction. La contribution magnétique aux intensités diffractées serait donc faible et ne pourrait être perceptible à la rigueur que sur les premières raies. Il faudrait encore connaître les coordonnées atomiques avec une grande précision, ce qui n'est pas le cas, pour calculer exactement la contribution nucléaire. D'autre part les raies empiètent très vite les unes sur les autres quand θ augmente, la résolution étant inférieure à celle des rayons X.

Nous avons cependant calculé les intensités absolues des premières raies,

Tableau III-3.

INDICES DES RAIES	I cal.	I obs.	I obs./ I calc.
100+001	10,8	0	
110+011	48	40	0,8
111	906	978	1,05
020+102+$\bar{1}$11	592	569	0,95
200+002	1420	1050	0,8
202+121+210+012	1320	1000	0,75

Le tableau III-3 permet de comparer les intensités calculées avec les intensités observées. Pour les raisons indiquées plus haut il n'est pas possible de tirer de conclusion du fait que l'accord est assez bon.

Analyse thermique différentielle.

Les points de transition magnétiques se traduisent par un maximum plus ou moins aigu de la chaleur spécifique. On peut donc dans certains cas les déceler, sous la forme de phénomènes endothermiques, par analyse thermique différentielle, quoique cette méthode soit surtout adaptée aux transformations à chaleur latente.

L'analyse thermique différentielle de FeAsS a été faite par plusieurs auteurs : Monclova (1930), opérant dans le vide, observe la transformation en FeS + As à 700°. Kopp et Kerr (1957) et Asensio et Sabatier (1958) opérant dans l'air sur FeAsS dilué dans un support inerte, observent l'oxydation vers 500°. Asensio et Sabatier donnent, à côté de la courbe de FeAsS, celle de la pyrrhotine ; sur cette dernière le point de Curie se traduit par un très léger crochet endothermique à 320°, très inférieur en amplitude au crochet d'oxydation.

MM. Lévy et Fauquier au Muséum National d'Histoire Naturelle et M. Mazières au C.N.A.M. ont bien voulu reprendre ces études en atmosphère inerte, sur du FeAsS non dilué, avec des vitesses de chauffe de 5 à 25° par minute. Ils n'ont pu déceler de phénomène endothermique localisé au-dessous de 500°. Mais un maximum de chaleur spécifique réparti sur un domaine de température assez grand a peu de chances d'être perceptible, et il faudrait avoir recours à une méthode calorimétrique.

On notera qu'au-dessous de 500° il n'y a que de très légères irrégularités sur ces courbes, par comparaison avec le tracé pratiquement rectiligne obtenu avec un échantillon témoin d'alumine. Par contre, lors des mesures magnétiques, si l'on maintient FeAsS 10 à 15 minutes vers 450° on voit une augmentation très notable et irréversible de susceptibilité, que l'on opère dans un four en atmosphère d'argon ou dans un tube scellé sous vide. Il s'agit donc d'un début de décomposition lent et portant sur une très faible proportion du minéral.

Cobaltite.

Pour la cobaltite on prévoit 6 électrons 3 d sur Co, donc un moment magnétique nul comme pour FeS_2, des propriétés semi-conductrices, et une structure cubique.

Structure cristalline.

La maille élémentaire de la cobaltite est un cube contenant 4(CoAsS). La morphologie est celle de la pyrite. Cependant le minéral est ani-

sotrope en section polie ; l'anisotropie optique disparaît de façon irréversible par chauffage à 850° (Flörke, 1926).

La structure cristalline a été étudiée par Peacock et Henry (1948) et Bokii et Tsinober (1954) sur des clichés de poudre avec le rayonnement CuKα. Les auteurs concluaient à un groupe Pa3 comme pour la pyrite, As et S se répartissant au hasard. Par contre NiSbS appartiendrait au groupe P 2_13 avec une répartition ordonnée de S et Sb. Plus récemment Onorato (1957) a montré à l'aide de diagrammes de Weissenberg que la cobaltite n'est pas cubique. Les clichés qu'il avait obtenus laissaient le choix entre 5 groupes d'espace parmi lesquels P$ca2_1$ et P$2_1/c$. Onorato considérait ce dernier comme le plus probable.

Nous avons repris l'étude de la symétrie de la cobaltite sur des échantillons en provenance de Tunaberg (Le Damany et Wintenberger, 1962). Sur des clichés de poudre obtenus avec les rayonnements CoKα et MoKα apparaissent les raies 100, 110 et 310 qui excluent les groupes P*a*3 et P2_13. Nous avons fait les diagrammes de Weissenberg des plans *hko*, *hk*1, *hk*2 et *hol*. On observe ainsi que les réflexions sont limitées par les conditions

$$h\ o\ l \qquad h \text{ pair}$$
$$o\ k\ l \qquad l \text{ pair}$$

ce qui conduit aux groupes P *ca* 2_1 et P *b c m*. Dans ce dernier groupe il y a 8 atomes en position générale, et les positions spéciales ne permettent pas de réaliser une structure voisine de celle de la pyrite. Nous concluons donc au groupe P *c a* 2_1, avec Co au voisinage de la position 0, 1/4, 0 et les centres des groupements As — S au voisinage de 0, 1/4, 1/2.

Nous avons fait des clichés de Debye Scherrer avec le rayonnement Co Kα dans une chambre de diamètre 152 mm. Les raies en retour présentent des séparations qui montrent que les trois paramètres *a b c* ne sont pas rigoureusement égaux. La différence relative entre le plus grand et le plus petit peut être évaluée à 2.10^{-3} environ.

Nous avons d'autre part chauffé à 850° en tube scellé la cobaltite de Tunaberg. Après refroidissement les raies 100 et 110 sont très affaiblies sur les clichés de poudre. Elles ne sont pas renforcées après recuit prolongé vers 400°. Il se pourrait donc que la forme orthorhombique soit métastable.

Susceptibilité magnétique.

Jackson (1929) indique brièvement que la susceptibilité de la cobaltite, comme celle de la pyrite, est faible et varie peu avec la température.

Nous avons mesuré à nouveau cette susceptibilité sur la cobaltite de Tunaberg, après avoir éliminé des impuretés fortement magnétiques au séparateur Frantz. Les mesures ont été faites entre — 195° et 20° C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-4.

Tableau III-4.

TEMPÉRATURE	χ spéc. 10^6	χ molaire.10^6	$\chi_{Co}.10^6$	$1/\chi_{Co}.10^{-2}$
23	0,38	63	113	88
-31	0,43	71	121	82,5
-66	0,49	81	131	76
—100	0,6	99	149	67
—129	0,71	117	167	60
—155	0,87	144	194	51
—195	1,25	207	257	39

Ils sont tout à fait semblables à ceux que donne l'arsénopyrite. L'augmentation du paramagnétisme par refroidissement est sans doute due ici aussi à la présence d'impuretés. On peut donc admettre que le moment magnétique de Co est nul comme prévu.

Conductibilité électrique.

Elle a été étudiée par Hulliger (1959). La cobaltite est, comme on l'attend, un semi-conducteur.

Loellingite.

Structure cristalline.

Elle est connue avec une bonne précision (Buerger, 1932). Le groupe d'espace est orthorhombique.

La plus courte distance Fe — Fe est 2,85 Å.

Les distances As — As sont :

2.465 Å, voisine de la distance As As dans l'arsenic cristallisé

2,85 Å, puis des distances voisines de 3,30 Å.

La distance de 2,85 Å pourrait correspondre

à une liaison As – As formée par une paire d'électrons résonnant entre 2 positions (fig. III-8).

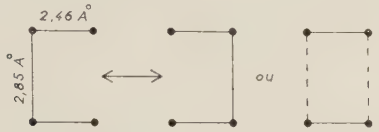

Fig. III-8. — Liaisons avec résonance entre atomes d'arsenic.

Le composé pourrait ainsi s'écrire $(As_4)^{4-}2Fe^{2+}$ avec un moment magnétique nul pour le fer. Mais il ne reste alors plus que 4 paires d'électrons à échanger entre le fer et ses six voisins As. Cette hypothèse est à exclure si l'expérience fournit un moment non nul. En l'absence de ces liaisons on prévoit en effet l'existence de 2 électrons non appariés soit un moment de 2,8 μ B.

Conductibilité électrique.

D'après Hulliger (1959) le composé est semi-conducteur.

Susceptibilité magnétique.

Elle a été étudiée par Serres (1953) sur un échantillon naturel. Cette susceptibilité était beaucoup plus élevée et variable avec la température que celle de la pyrite, et semblait conduire à un moment de 2,8 μ B.

Nous avons mesuré à nouveau la susceptibilité de la loellingite entre — 195° et 200° C sur 2 échantillons naturels d'origine différente, vérifiés aux rayons X, et purifiés au séparateur Frantz et par densité. Le premier échantillon contenait encore visiblement des impuretés et sa susceptibilité décroissait assez notablement par élévation de température, mais le moment que l'on pouvait calculer était de l'ordre de 1 μ B. Le deuxième échantillon, plus pur, a une susceptibilité de 0,34 10^{-6} à température ambiante, avec une très faible variation thermique (fig. III-6 et tableau III-5).

Nous avons vérifié par une analyse chimique que ces résultats n'étaient pas dus à une teneur en soufre élevée. On trouve

As 70 % Fe 27 % S 2,5 % total 99,5

alors que la composition théorique serait

As 72,8 % Fe 27,2 %

Les propriétés magnétiques de la loellingite apparaissent donc analogues à celles de l'arsénopyrite. On ne retrouve ni dans un corps ni dans l'autre les moments que l'on pouvait prévoir, mais des valeurs très faibles sinon nulles.

Tableau III-5.

TEMPÉRATURE	χ spéc. 10^6	χ molaire.10^6	$\chi_{Fe}.10^6$	$1/\chi_{Fe}.10^{-2}$
24	0,34	70	130	77
21	0,37	77,5	137	73
73	0,415	85,5	145	69
116	0,46	95	155	64,5
148	0,51	106	166	60,5
194	0,58	120	180	55,5

Conclusion.

On peut essayer de prévoir les propriétés de l'arsénopyrite, de la cobaltite et de la loellingite, en supposant que les liaisons chimiques y sont analogues à celles des disulfures de Fe, Co, Ni.

Nous avons réexaminé les propriétés cristallographiques de deux de ces composés.

Pour la cobaltite, quoique la maille élémentaire soit presque un cube, nous avons montré que le groupe d'espace est P $c\,a\,2_1$.

Pour l'arsénopyrite nous avons montré que le groupe d'espace est P $\bar{1}$ et que sur le plan (010) les projections des 4 groupements FeAsS ne sont identiques que 2 à 2, même pour une composition sensiblement stœchiométrique. Cependant, comme dans la cobaltite, la forme de la maille correspond à une symétrie plus élevée puisqu'on peut la choisir orthorhombique. Il en résulte la formation de macles qui limitent la précision dans la détermination de la structure.

Les trois composés étudiés ont des propriétés semi-conductrices comme on peut le prévoir.

Au point de vue magnétique le seul composé qui ait la susceptibilité prévue est la cobaltite. La valeur faible et constante de cette susceptibilité est en accord avec l'hypothèse d'une formule $Co^{3+}(AsS)^{3-}$ où le cobalt aurait 6 électrons 3 *d*. Il n'y aurait pas formation de liaisons faibles As — As. Mais la cobaltite constitue une nouvelle exception à la règle qui voudrait que lorsque le métal a une sous-couche *d* ε complète la structure soit cubique.

Par contre, alors que l'on aurait prévu 1 électron non apparié pour le fer de l'arsénopyrite, et 2 pour celui de la loellingite, on trouve une susceptibilité très faible et peu variable avec la température pour ces deux corps. La variation thermique observée est d'ailleurs due très probablement à des impuretés. Dans la loellingite on trouve une distance As — As courte, quoique supérieure à la longueur d'une liaison covalente normale, entre 2 As n'appartenant pas au même doublet. On peut donc envisager une formule $(As_4)^{4-}2Fe^{2+}$, les liaisons supplémentaires étant assurées par un système résonnant. Cependant il reste des difficultés pour expliquer le champ cristallin octaédrique intense qui rend nul le moment de Fe^{++}, alors qu'on ne dispose que de 4 paires d'électrons pour assurer les liaisons dans l'octaèdre. On peut raisonner de la même manière pour l'arsénopyrite. Tout ceci suppose que les schémas de liaisons envisagés ne sont pas trop rigides pour un élément lourd tel que l'arsenic.

On pourrait aussi expliquer les susceptibilités de la loellingite et de l'arsénopyrite par un couplage antiferromagnétique. Lors de l'étude de la conductibilité de l'arsénopyrite nous avions observé des effets galvanomagnétiques anormaux qui venaient à l'appui de cette hypothèse. Nous avons donc cherché à mettre en évidence une structure magnétique, en particulier par diffraction de neutrons, mais sans résultat. Les valeurs des sections efficaces et la basse symétrie rendent en effet improbable l'obtention de résultats concluants. De même un maximum peu accentué de chaleur spécifique, traduisant un point de Néel, pouvait passer inaperçu par analyse thermique différentielle. On peut d'ailleurs supposer que la décomposition thermique pourrait se produire avant l'apparition d'un point de Néel.

Des méthodes de résonance, qui permettraient d'étudier le champ local au voisinage de l'atome de fer, pourraient sans doute mettre en mesure de choisir entre les deux hypothèses.

CONCLUSION

Nous avons cherché à obtenir des indications sur les états de valence et les liaisons chimiques dans divers sulfures, sulfoarséniures et arséniures ($CuFeS_2$, FeAsS, $FeAs_2$ et CoAsS) à partir des résultats des mesures de conductibilité électrique et de susceptibilité magnétique.

Nous avons presque toujours opéré sur des échantillons naturels. Ils permettent, après divers triages, d'obtenir des résultats reproductibles dans la mesure des susceptibilités magnétiques. D'autre part les mesures d'énergie d'activation de la conductibilité électrique nécessitent des monocristaux que ne pouvait nous fournir la synthèse.

Pour les mesures de conductibilité et celles d'effet Hall nous avons utilisé une sonde à quatre pointes alignées. L'étude théorique de ce dispositif nous a permis de discuter son emploi pour la détermination de l'anisotropie de la conductibilité et des divers effets galvanomagnétiques. Mais les cristaux naturels ne sont pas assez homogènes, et, si l'on peut en effet mesurer l'anisotropie de la conductibilité, on ne peut atteindre qu'une valeur moyenne pour l'effet Hall et les effets d'ordre supérieur dans les espèces minérales que nous avons étudiées.

En ce qui concerne la chalcopyrite nous avions formé l'hypothèse d'un passage facile d'un électron de Fe sur Cu et inversement, dû à un équilibre entre deux formes $Cu^{I}Fe^{III}S_2$ et $Cu^{II}Fe^{II}S_2$, que l'on pourrait mettre en évidence par la mesure de la conductibilité électrique. Lorsqu'on étudie la variation thermique de cette conductibilité on observe des énergies d'activation très faibles dans le domaine des impuretés, mais celles-ci sont trop abondantes dans les cristaux naturels pour qu'en élevant la température on puisse atteindre le domaine intrinsèque avant des modifications chimiques du minéral. Cependant ces résultats, et ceux obtenus en substituant des atomes métalliques les uns aux autres dans la structure, s'ils ne permettent pas de la confirmer définitivement, sont compatibles avec l'hypothèse que nous avons faite.

Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de trois composés de structure apparentée à celle de la pyrite suggèrent que les schémas de liaisons sont moins simples dans les composés arséniés que dans les disulfures.

Au point de vue cristallographique nous avons confirmé que la symétrie de l'arsénopyrite est triclinique et montré que celle de la cobaltite est orthorhombique ; ces deux corps ont donc une symétrie inférieure à celle que présente la forme de leur maille cristalline.

Nous avons observé des susceptibilités magnétiques faibles et sensiblement constantes pour les trois composés. Il est aisé d'expliquer que Co ait un moment quasi nul dans la cobaltite. Par contre on aurait pu s'attendre à ce que Fe ait respectivement 1 et 2 électrons non appariés dans FeAsS et $FeAs_2$. Les valeurs expérimen-

tales peuvent être la conséquence de couplages antiferromagnétiques, que diverses circonstances nous auraient empêchée de mettre en évidence dans l'arsénopyrite par les méthodes usuelles de mesure de susceptibilité, de diffraction de neutrons et d'ATD. Ces valeurs peuvent aussi s'expliquer par l'existence d'un système de liaisons chimiques faisant intervenir les seconds voisins, compatibles avec les distances interatomiques observées.

BIBLIOGRAPHIE

Asensio, I. et Sabatier, G. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, *81*, 12.

Bokii et Tsinober (1954). — *Trud. Inst. Krist. Akad. Nauk S. S. S. R.*, *9*, 239.

Bonnemere, C. et Wintenberger, M. (1961). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *252*, 1344.

Buerger, M. J. (1932). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., *82*, 165.

Buerger, M. J. (1937). — *Amer. Mineral.*, *22*, 48.

Buerger, M. J. (1939). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., *101*, 290.

Dudkin Vaidanich (1961). — *Soviet. Physics Solid State*, *2*, 1384.

Elliott, N. (1960). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., *33*, 903.

Flörke (1926). — *Cbl Min.*, A, 337.

Haraldsen, H. (1941). — *Z. anord. allg. Chem.*, Dtsch., *246*, 169.

Hastings, J. M., Elliott, N. et Corliss, L. M. (1959). — *Phys. Rev.*, U. S. A., *115*, 13.

Hulliger, F. (1959). — *Helv. phys. Acta*, *32*, 615.

Jackson, L. C. (1929). — *Nature*, G. B., *123*, 279.

Kopp et Kerr (1957). — *Amer. Mineral.*, *42*, 445.

Le Damany, J. et Wintenberger, M. (1962). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *à paraître*.

Monclova (1930). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, *53*, 491.

Néel, L. et Benoit, R. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, *237*, 444.

Onorato, E. (1957). — *Neues Jb. Mineral.*, Dtsch., *91*, 41.

Pauling, L. (1960). — *The nature of the chemical bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.

Peacock, M. et Henry, W. (1948). — *Univ. Toronto Stud.*, Geol. Ser., *52*, 71.

Rosenquist, T. (1953). — *Acta Metallurg.*, U. S. A., *1*, 761.

Serres, A. (1953). — *J. Phys. Radium*, F., *14*, 689.

Weiss, P. et Kunz (1905). — *J. Phys.*, *4*, 847.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

Je tiens à témoigner ici ma vive gratitude à M. le Professeur Wyart, Directeur du Laboratoire, qui a bien voulu m'y accueillir et encourager mon travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le Professeur Curien qui m'a orientée vers l'étude des propriétés physiques des cristaux et qui m'a constamment fait bénéficier de ses conseils.

Je remercie M. le Professeur Pascal et M. le Professeur Laval de m'avoir permis de faire de nombreuses mesures dans leurs Laboratoires, et tous les membres de ces Laboratoires qui m'ont aimablement accueillie.

Je dois beaucoup de gratitude à MM. Herpin et Allain, ainsi qu'à M. Miédan du C. E. N. de Saclay pour leur aide dans les mesures de susceptibilité magnétique.

M. le Professeur Charlot m'a permis de faire des analyses chimiques à son Laboratoire de l'École de Physique et Chimie. Je l'en remercie ainsi que M. Saulnier qui m'a aidée dans ces mesures.

Une partie des triages magnétiques a été faite au B. R. G. M. J'en remercie M. Lévy et Mme Nagi.

Que tous les membres du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie trouvent ici mes sincères remerciements pour l'assistance qu'ils m'ont apportée en toutes occasions.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Modifications structurales produites dans les solides par irradiation aux neutrons.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 3 avril 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE.

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. — MAI 1962. — N^os D'ORDRE : IMPRIMEUR 7120, ÉDITEUR 3918.
DÉPÔT LÉGAL : 2^e TRIMESTRE 1962. — N° COMMISSION PARITAIRE : 33.333.